

GIDA MÜHENDİSLİĞİNDE GÜNCEL YAKLAŞIMLAR: İLETKEN POLİMERLER VE LİPİD BOZULMA MEKANİZMALARI



Editör: TAHİR YÜCEL



BİDGE Yayınları

**Gıda Mühendisliğinde Güncel Yaklaşımlar: İletken Polimerler
ve Lipid Bozulma Mekanizmaları**

Editör: TAHİR YÜCEL

ISBN: 978-625-8995-78-7

1. Baskı

Sayfa Düzeni: Gözde YÜCEL

Yayınlama Tarihi: 2026-03-25

BİDGE Yayınları

Bu eserin bütün hakları saklıdır. Kaynak gösterilerek tanıtım için yapılacak kısa alıntılar dışında yayıncının ve editörün yazılı izni olmaksızın hiçbir yolla çoğaltılamaz.

Sertifika No: 71374

Yayın hakları © BİDGE Yayınları

www.bidgeyayinlari.com.tr - bidgeyayinlari@gmail.com

Krc Bilişim Ticaret ve Organizasyon Ltd. Şti.

Güzeltepe Mahallesi Abidin Daver Sokak Sefer Apartmanı No: 7/9 Çankaya /
Ankara



ÖNSÖZ

Gıda mühendisliği, günümüzde yalnızca temel üretim süreçlerini kapsayan bir alan olmaktan çıkmış; malzeme bilimi, kimya ve biyoteknoloji ile iç içe geçmiş çok disiplinli bir yapıya dönüşmüştür. Bu dönüşüm hem gıda kalitesinin artırılması hem de sürdürülebilir ve yenilikçi çözümlerin geliştirilmesi açısından önemli fırsatlar sunmaktadır. Elinizdeki bu eser, söz konusu disiplinler arası yaklaşımı yansıtan önemli konuları bir araya getirmektedir.

Kitabın ilk bölümünde ele alınan iletken polimerler, son yıllarda yalnızca elektronik ve malzeme bilimi alanında değil, aynı zamanda gıda mühendisliğinde de dikkat çeken yenilikçi materyaller arasında yer almaktadır. İkinci bölümde ise iletken polimerlerin gıda endüstrisindeki kullanım olanakları üzerinde durulmaktadır. Üçüncü bölümde yer alan tereyağı matriksinde lipolitik ve oksidatif değişimler konusu ise gıda kimyasının temel konularından birini oluşturmaktadır. Serbest yağ asitleri, minör bileşenler ve kalite parametreleri üzerinden yürütülen değerlendirmeler, süt yağı sistemlerinde meydana gelen değişimlerin anlaşılmasına katkı sağlamaktadır.

Bu kitabın hazırlanmasında bilimsel katkılarından dolayı emeği geçen tüm yazarlara ve BİDGE yayınları çalışanlarına teşekkür eder; eserin, gıda bilimi ve teknolojisi alanında çalışan tüm paydaşlar için yol gösterici ve ilham verici bir kaynak olmasını temenni ederim.

Dr. Öğr. Üyesi Tahir YÜCEL

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ

İÇİNDEKİLER

İLETKEN POLİMERLER	1
--------------------------	---

MUHAMMED DEMİRBAĞ, SEVAL ANDIÇ

İLETKEN POLİMERLERİN GIDA ENDÜSTRİSİNDE KULLANIM OLANAKLARI	21
--	----

MUHAMMED DEMİRBAĞ, SEVAL ANDIÇ

TEREYAĞI MATRİKSİNDE LİPOLİTİK VE OKSİDATİF DEĞİŞİMLER: SERBEST YAĞ ASİTLERİ, MİNÖR BİLEŞENLER VE KALİTE PARAMETRELERİ	48
--	----

EMEL YÜCEL, BURHAN SAYIN, ŞEYMA TEKİN

BÖLÜM 1

İLETKEN POLİMERLER

Muhammed DEMİRBAĞ¹
Seval ANDİÇ²

Giriş

Polimerler, çok sayıda organik ya da inorganik atomik alt birimin doğa ya da yapay yollarla bir araya gelmesiyle oluşan makromoleküler yapılardır. Organik polimerlerde moleküler zincir bütünüyle veya kısmen karbon atomlarından oluşmaktadır. Yapı ayrıca oksijen, hidrojen, azot ve halojen atomlarını da içerebilir. İnorganik polimerler ise ana yapılarında tek başına veya karbonla birlikte inorganik elementler içerirler. Hem organik hem de inorganik polimerler doğal ya da yapay yollarla meydana gelebilirler. Proteinler, DNA, RNA, kauçuk ile nişasta, selüloz ve kitin gibi karbonhidratlar doğal polimerler örnekleridir. Polietilen, polivinil klorür, polyester ve poliakrilonitriller ise yapay polimer örnekleridir ve belirli bir amaca hizmet etmek üzere özel olarak

¹ Arş. Gör., Van YYÜ Turizm Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Orcid

: 0000-0001-5378-6674

² Prof. Dr., Van YYÜ Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Orcid: 0000-0002-8306-0222

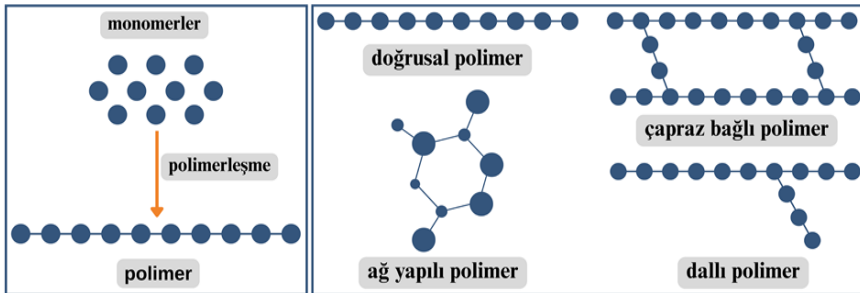
formüle edilir veya tasarlanırlar (Brinson & Brinson, 2015). Bazı doğal ve yapay polimer örnekleri Şekil 1’de verilmiştir.

Şekil 1. Doğal ve yapay ve polimer örnekleri

Polimer çeşitleri	
Doğal polimerler	Yapay polimerler
Nişasta	Polietilen (PE)
Selüloz	Polipropilen (PP)
Glikojen	Polivinil klorür (PVC)
DNA	Polistiren (PS)
RNA	Polikarbonat (PC)
Protein	Politetrafluoroetilen (PTFE)
Kitin	Poliklorotrifluoroetilen (PCTFE)

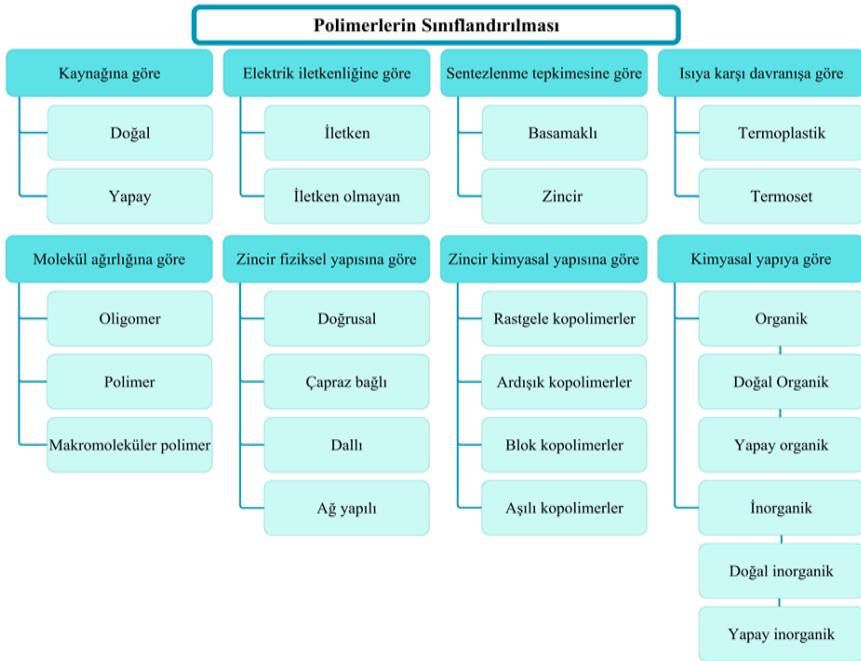
Polimerler, monomer adı verilen alt birimlerden oluşur. Monomer yapılar, kimyasal bağlarla bir araya gelerek (polimerleşme) polimerleri oluştururlar. Polimer yapılar aynı tür (homopolimer) veya farklı türlerde (kopolimer) monomerlerin meydana gelebilir. Polimerleri oluşturan alt birimler arasında güçlü kovalent bağlar vardır. Bu nedenle polimerlerin yapısı fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı oldukça dirençlidir. Şekil 2’de gösterildiği gibi polimer zincirleri düz olabildiği gibi, dallı, ağ yapılı, çapraz bağlı şekillenme de gösterebilirler (Meijer & Govaert, 2005; Nielsen, 1969; Parida & ark., 2024).

Şekil 2. Polimerleşme ve polimer molekül yapıları



Polimerler geniş bir özellik yelpazesine sahiptir. Bu nedenle, ister doğal yollarla oluşsun, ister yapay yollarla elde edilmiş olsun, birçok özellik dikkate alınarak sınıflandırılabilirler. Polimerlerin sınıflandırılması; kaynak, molekül ağırlığı, elektriksel özellikler, zincirin fiziksel ve kimyasal karakteristikleri gibi çeşitli özelliklere göre yapılabilir (Chelu & Musuc, 2023; Heath & Cooper, 2013; Zhu, Zhu & Miao, 2022). Şekil 3'te polimerlerin farklı kriterlere göre sınıflandırılması verilmiştir.

Şekil 3. Polimerlerin sınıflandırılması



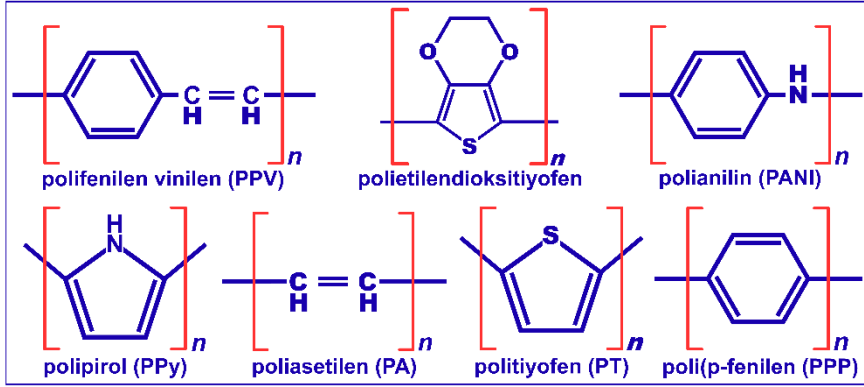
Polimerler iletkenlik özelliklerine göre yalıtkan, yarı iletken, iletken ve süper iletken olarak dört gruba ayrılmaktadır. Bir maddenin iletkenliği 10^{-7} S/m'den daha küçükse yalıtkan, $10^{-4} - 10^1$ S/m aralığında ise yarı iletken ve 10^3 S/m'den daha büyükse iletken olarak adlandırılmaktadır (Pooja & ark., 2023). Modern dünyada en çok kullanılan malzemeler arasında olan polimerler, iyi yalıtkan özelliğe sahip malzemeler olarak bilinmektedir. Ancak, 1970'lerin

sonlarına doğru elektrik akımını iletme kabiliyetine sahip olan polimerlerin keşfedilmesiyle bu alanda büyük bir buluş gerçekleştirilmiştir (Arshak & ark., 2009). Bu çalışmada ilgili literatür taranarak iletken polimerlerin genel özellikleri hakkında bilgi verilmesi amaçlanmaktadır.

İletken Polimerler

İletken polimerlerin keşfi, 1974 yılında Ziegler-Natta katalizinin kullanılmasıyla, gümüşü renkte bir film olarak poliasetilenin elde edilmesine dayanmaktadır. Ancak, üretilen bu poliasetilen metalik gibi görünse de iletken özelliklere sahip olmadığı belirlenmiştir (Ito, Shirakawa & Ikeda, 1974). 1977 yılının sonlarında, Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger, yarı iletken polimer trans poliasetilenin (CH)_x gümüşü filmlerinin klor, brom veya iyot buharına maruz bırakıldığında, yapıya halojenin alındığını, iletkenliğin belirgin bir şekilde arttığını ve halojenle muamele edilmiş poliasetilenin daha önce bilinen herhangi bir polimerden daha yüksek olan 10⁵ S/m iletkenliğe sahip olduğunu keşfettiler (Shirakawa & ark., 1977). Çığır açan keşifleri sebebiyle bu bilim insanları, 23 yıl sonra Nobel Kimya Ödülü ile ödüllendirildiler (Guo & Facchetti, 2020). Yüksek iletkenliğe sahip poliasetilenin keşfi, yeni iletken polimerlerin keşfine yönelik araştırma hareketinde hızlı bir sıçramaya yol açmış ve birçok iletken polimer keşfedilmiştir (Kumar, Singh & Yadav, 2015). Günümüzde iletken polimerler, yapısal özelliklerine göre; polienik grup (poliasetilen ve diğerleri), poli heterosiklik grup (polipirol [PPy], politiyofen [PT] ve diğerleri) ve poliaromatik grup (poli(p-fenilen), polianilin [PANI] ve diğerleri) olarak üç ana gruba ayrılmıştır. Ek olarak, poli(p-fenilen vinilen) gibi karışık sistemler de bulunmaktadır (El Guerraf & ark., 2024). Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapısı şekil 4'te verilmiştir.

Şekil 4. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapısı



İletken polimerler, elektrik iletkenliğinin yanı sıra optik, mekanik, manyetik, ıslanabilirlik ve kararlılık gibi onları çeşitli uygulamalarda değerli kılan ayırt edici özelliklere sahiptir (Namsheer & Rout, 2021). İletken polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal olarak istenilen kalınlıklarda, homojen ve yapışkan filmler halinde kolay bir şekilde sentezlenebilmektedir (El Guerraf & ark., 2024). Ayrıca, asidik (Brožová & ark., 2008) veya yüksek sıcaklık (Dubey & Leclerc, 2011) gibi ekstrem koşullarda, kararlı yapılarını dikkate değer bir şekilde korumaktadırlar. Bu özellikler, iletken polimerleri birçok farklı alanda oldukça geniş uygulama potansiyeline sahip büyüleyici bir malzeme sınıfı haline getirmektedir ve çok yönlülükleri ile belirli gereksinimlere göre uyarlanabilme yetenekleri, malzeme bilimi ve teknolojisindeki artan önemlerine katkıda bulunmaktadır (El Guerraf & ark., 2024).

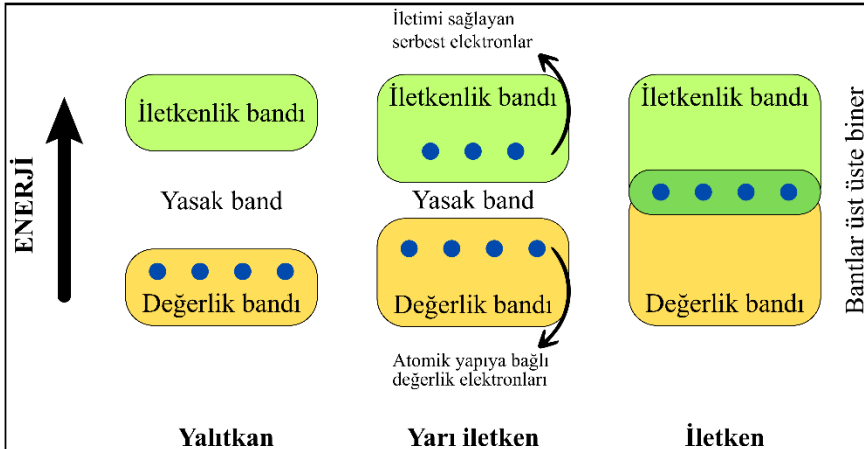
İletken Polimerlerin Genel Özellikleri

İletken Polimerlerin İletkenlik Mekanizması

Bir malzemenin elektrik iletkenliği başlıca onun elektronik yapısıyla belirlenmektedir. Bir malzemenin iletken, yalıtkan ve yarı iletken özellikleri enerji band teorisiyle iyi bir şekilde açıklanmaktadır. Enerji band teorisine göre, malzemelerin kendi

moleküler elektronik yapılarının üst üste binmesiyle elektronik bantlar meydana gelmektedir. Yani değerlik elektronlarının üst üste binmesiyle değerlik bandı, iletkenlik elektronlarının üst üste binmesiyle iletkenlik bandı oluşmaktadır (Chandrasekhar, 2013). Değerlik bandı en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) olarak ve iletkenlik bandı en düşük boş molekül orbitali (LUMO) olarak da adlandırılmaktadır (Kar, 2013). Bu iki bant arasındaki boşluk, bant boşluğu olarak bilinmektedir ve değerlik ile iletkenlik bantları arasındaki enerji farkını ifade etmektedir. Malzemenin elektrik iletkenliği, bant boşluğunun büyüklüğüne göre değişiklik göstermektedir. Yalıtkan malzemelerde, değerlik ve iletkenlik bandı arasındaki boşluk, değerlik bandında bulunan elektronların iletkenlik bandına geçemeyeceği kadar büyük iken, yarı iletkenlerde değerlik bandındaki elektronların uyarılma yoluyla iletkenlik bandına geçebilecekleri kadar küçüktür. İletkenlik durumunda ise değerlik bandı ile iletkenlik bandı örtüşmekte ve değerlik bandının elektronları, iletkenlik bandında serbestçe hareket edebilmektedir (Şekil 5) (Chandrasekhar, 2013).

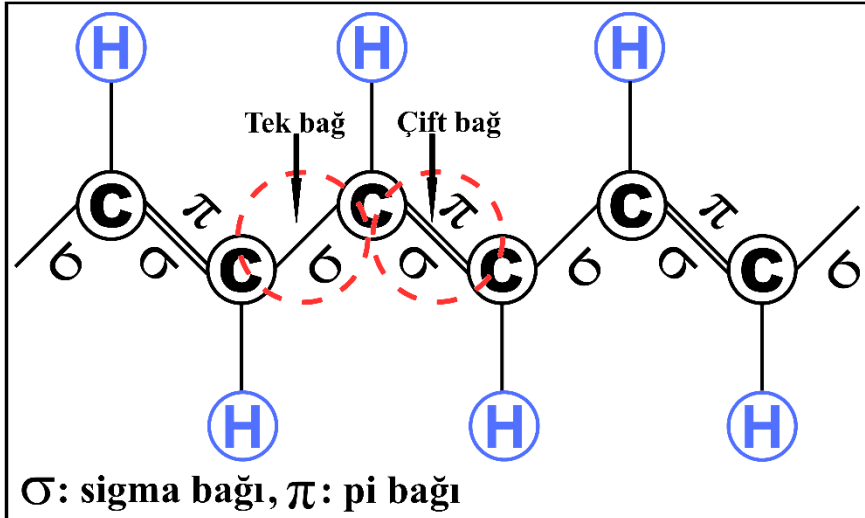
Şekil 5. Enerji band teorisi



Enerji band teorisi, her ne kadar bir malzemenin iletkenlik mekanizmasını iyi bir şekilde açıklasa da iletken polimerlerin

elektrik iletkenlik mekanizmasını tasvir etme açısından yetersiz kalmaktadır. Kimyacıların bakış açısıyla iletken polimerlerin iletkenlik özelliği, kimyasal yapılarında sahip oldukları konjuge çift bağ sisteminden kaynaklanmaktadır (Le, Kim & Yoon, 2017). Konjuge sistemlerde karbon atomları arasındaki kimyasal bağlar, sıralı bir şekilde tek ve çift bağ olacak şekilde dizilmektedir. Bu sistem içindeki bütün bağlar oldukça güçlü olan bir sigma (σ) bağı içerirken, çift bağlar, σ -bağına ek olarak daha zayıf olan bir pi (π) bağı ihtiva etmektedir (Şekil 6). Bu durum elektronların tüm sistem üzerinde delokalize olmasına ve birçok atom tarafından paylaşılmasına olanak sağlamaktadır. Yani delokalize olmuş elektronlar sistem etrafında kolaylıkla hareket edebilmektedir. Ancak, konjuge bağ yapısına sahip olmaları, polimerlerin yüksek elektrik iletkenliğini açıklamada tek başına yeterli değildir. Elektron akışının meydana gelmesi için polimerin “doping” olarak adlandırılan bir katkılama işlemine de tabi tutulması gerekmektedir (Arshak & ark., 2009).

Şekil 6. İletken polimerlerin konjuge bağ sistemi



Doping İşlemi

İletken polimerler için doping, polimer zincirinde meydana gelen redüksiyon ya da oksidasyon işlemi olarak ifade edilmektedir. Oksidasyon, polimer zincirinden elektronları uzaklaştırarak polimer zincirini pozitif yüklü hale getirmekte ve “p-doping” olarak adlandırılmaktadır. Redüksiyon ise polimer zincirine elektron vererek polimer zincirini negatif yüklü hale getirmekte ve “n-doping” olarak adlandırılmaktadır. Polimer zincirinde meydana gelen bu oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları, dopant olarak adlandırılan iyot, sodyum, amalgam ve sodyum naftalin gibi bir kimyasal ajanla kimyasal olarak gerçekleştirilebileceği gibi polimerin bir elektroda bağlanmasıyla elektrokimyasal olarak da gerçekleştirilebilmektedir (Freund & Deore, 2007). Elektrokimyasal ve kimyasal dopinge ek olarak “foto-doping” ve “yük enjeksiyon doping” gibi doping yöntemleri de mevcuttur (MacDiarmid, 2001).

Doping işleminin basit bir açıklaması, elektronların değerlik bandının en yüksek dolu moleküler orbitalinden (HOMO) koparılması veya iletim bandının en düşük boş moleküler orbitaline (LUMO) aktarılması şeklindedir (Wan, 2008). P-doping işleminde, dopant, polimerin değerlik bandından elektron kopararak polimerin omurgasında bir çukur oluştururken n-doping işleminde, elektronlar dopanttan polimerin iletkenlik bandına aktarılarak elektron yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Bu durum, ilgili maddenin elektrik akışına sebep olmaktadır (Bajpai & ark., 2016). Doping işlemine tabi tutulan konjuge polimerlerin iletkenliği yalıtkan polimerlere göre daha yüksek olsa da, bakır, gümüş ve altın gibi iletken metallere kıyasla çok daha düşüktür ve yarı iletkenlik bölgede iletkenlik göstermektedirler (Kar, 2013).

Oksidasyon/redüksiyon süreçlerinin bir sonucu olarak polimerde polaronlar (radikal iyonlar), bipolaronlar (dikasyonlar veya dianyonlar) veya solitonlar olarak bilinen yük taşıyıcıları meydana gelmektedir (Wan, 2008). Bu yük taşıyıcıları polimer

zinciri etrafında delokalize oldukları için elektrik iletkenliği meydana gelmektedir. Doping işleminin türüne bağlı olarak (p-doping veya n-doping) pozitif veya negatif polaronlar ya da bipolaronlar oluşmaktadır. N-doping sonucu oluşan negatif yük taşıyıcıları, p-doping ile meydana gelen pozitif yük taşıyıcıları kadar stabil değildir. Bu sebeple p-doping işlemi, akademik araştırmalarda ve pratik uygulamalarda daha popülerdir (Le, Kim & Yoon, 2017).

İletken polimerler, temel durumdaki bağ yapılarına göre dejenere ve dejenere olmayan sistemler olarak kategorize edilebilir. Dejenere polimerler temel durumda iki özdeş geometrik yapıya sahipken, dejenere olmayan polimerler temel durumda farklı enerjilere sahip iki farklı yapı sergilemektedir (Wan, 2008). Polaronlar, iletken polimerlerdeki başlıca yük taşıyıcılarıdır. Pozitif yüklü polaron ve negatif yüklü polaron sırasıyla P^+ ve P^- olarak gösterilir. P^+ , konjuge polimer ana zincirinin oksidasyonundan sonra, P^- ise konjuge polimer ana zincirinin indirgenmesinden sonra oluşmaktadır. Bipolaron, konjuge polimer ana zincirinde iki P^+ veya iki P^- 'nin birleşmesiyle, çift yüke sahip olan yük taşıyıcısıdır. Bipolaronlar konjuge polimer ana zincirlerinde polaron konsantrasyonu yüksek olduğunda oluşabilir. Pozitif bipolaron ve negatif bipolaron, çukur çiftine veya elektron çiftine karşılık gelmektedir. Soliton (S), serbest radikaller üzerindeki yüke benzeyen, uzun bir konjuge polimer ana zincirinde (trans-poliasetilen ana zinciri) yer değiştirebilen eşleşmemiş bir π elektrondur. Nötr soliton, bir elektron kaybederek pozitif bir soliton oluşturmak üzere oksitlenebilir veya bir elektron kazanarak negatif bir soliton haline gelmek üzere indirgenebilir (Li, 2015). Polaronlar ve bipolaronlar hem dejenere hem de dejenere olmayan sistemlerde yük taşıyıcısı olarak görev yaparken solitonların sadece dejenere sistemlerde yük taşıyıcısı oldukları bilinmektedir (Wan, 2008).

İletken Polimerlerin Optik Özellikleri

İzole çift bağ içeren moleküllerde, bir π elektronu, iki orbital arasındaki bant aralığından (E_g) daha büyük enerjiye sahip bir foton ile uyarıldığında bu elektron daha düşük enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyesine çıkabilmektedir. Konjuge yapılarda ise orbitallerin birbiri ile örtüşmesi sebebiyle bant aralığı daha düşük enerjiye sahiptir ve daha düşük enerjili bir foton kolaylıkla π elektronunu değerlik bandından iletkenlik bandına taşıyabilmektedir (Bajpai & ark., 2016). Yeterli enerjiye sahip olan bir foton, yarı iletken bir polimer tarafından absorbe edildiğinde, bir elektron değerlik bandından iletkenlik terfi edilebilir ve eksiton adı verilen elektrostatik olarak bağlı bir elektron-çukur çifti üretilebilir (Yan & ark., 1994). Bu uyarılmış hal türü, bir deaktivasyon süreciyle zayıflayana kadar bir yerden başka bir yere göç edebilir. Konjuge polimerlerdeki en kullanışlı deaktivasyon süreçlerinden biri lüminesans olarak adlandırılan ışık yayılımıdır. Lüminesans, radyasyon geçişlerinde yer alan elektronun dönüşlerine bağlı olarak floresans ve fosforesans olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. Uyarılmış durumdaki elektronlar, karşılık gelen temel durum orbitalindeki elektronla aynı dönüşe sahipse, ışık yayılımına fosforesans, karşılık gelen temel orbitaldeki elektronla zıt dönüşe sahipse, floresans denmektedir. (Bajpai & ark., 2016).

İletken polimerlerin bant aralığı genellikle kimyasal yapılarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmekte ve bu ayarlanabilirlik, optik özelliklerinin ince ayarını sağlayarak onları çeşitli uygulamalar için uygun hale getirmektedir. İletken polimerlerin optik özellikleri, elektriksel iletkenliklerindeki değişikliklerle modüle edilebilmektedir. Bu özellik, ortamdaki veya analit konsantrasyonlarındaki değişiklikleri tespit etmek için sensörlerde ve cihazlarda kullanılmaktadır. Öte yandan, bazı iletken polimerler elektriksel bir uyarana yanıt olarak renk değiştirebilir. Bu değişim, π - π^* geçişlerini takiben görünür ve yakın-UV bölgelerinde

absorbasyona neden olan kromoforlardan (çoklu bağlanma) kaynaklanmaktadır. İletken polimerlerin renk değiştirme özelliklerinin gıda ambalajlarında pratik uygulamaları mevcuttur. Bu özellik sayesinde iletken polimerler, istenen renklerde kaplamalar oluşturmak veya paketlenmiş ürünlerin tazelik veya paket içindeki gıdanın son kullanma tarihi gibi durumlarını değerlendirmek için bir gösterge olarak kullanılabilir (El Guerraf & ark., 2024).

İletken Polimerlerin Mekanik Özellikleri

İletken polimerlerin mekanik özellikleri, özellikle esnek ve giyilebilir elektronik cihazların geliştirilmesinde çeşitli uygulamalar için oldukça önemli bir unsurdur. Bu özellikler esneklik, gerilebilirlik, çekme mukavemeti, elastikiyet, yapışma esnekliği ve modüle edilebilir kalınlık gibi unsurları içermektedir. İletken polimerlerin mekanik özelliklerini anlamak ve uyarlamak, hem elektriksel iletkenlik hem de mekanik esneklik gerektiren uygulamalarda, bu polimerlerin tüm potansiyellerinden yararlanmak için oldukça önem arz etmektedir. Bu özellikler, geleneksel sert malzemelerin uygun olmayacağı esnek elektronik, giyilebilir teknoloji, sensörler ve hatta tıbbi cihazlar gibi alanlarda fırsatlar oluşturmuştur. Ayrıca, gıda ambalajı bağlamında, iletken polimerlerin homojenlikleri ve yapışkanlıkları gibi mekanik özellikleri, bu tür endüstrilerde kullanımları için belirleyici parametrelerdir (El Guerraf & ark., 2024).

İletken Polimerlerin İslanabilirlikleri

Yüzey ıslanabilirliği, malzemelerin performanslarında önemli bir rol oynamaktadır. Yüzey ıslanabilirliğinin kontrolü, yemek malzemelerinin kaplamaları, otomotiv ve havacılık endüstrisinde kendi kendini temizleyen pencereler, su geçirmez tekstiller, optik cihazlar ve cep telefonları için parmak izi veya yansıma önleyici özellikler, sıvı taşıma, ayırma membranı, hücre ve antibakteriyel yapışma gibi çeşitli uygulamalar için oldukça

önemlidir (Kumar, Singh & Yadav, 2015). İletken polimerler, genellikle hidrofilik özelliklere sahip materyallerdir. Ancak, süperhidrofobik özelliklere sahip bir iletken polimer filmi, dopant olarak hidrofobik asitlerin kullanılması ile elde edilebilmektedir. İletken polimerlerin kimyasal bileşiminin hassas bir şekilde gözlemlenmesiyle, süperhidrofobik veya süperhidrofilik özelliklere sahip bir yüzey elde edilebilmektedir (Das & Prusty 2012).

İletken Polimerlerin Mikrodalga Absorbe Etme Özellikleri

İletken polimerler, düşük yoğunlukları, maliyet açısından uygunlukları ve kolay işlenebilirlikleri sebebiyle yenilikçi mikrodalga uygulamaları için ve özellikle mikrodalga absorbe eden yeni bir malzeme sınıfı olarak araştırılmaktadır (Kumar, Singh & Yadav; Das & Prusty, 2012). İletken polimerlerden oluşan nanotüpler, yüksek emilimli, geniş frekanslı ve hafif mikrodalga absorbe ediciler olarak kullanılabilir (Das & Prusty, 2012). Liu & ark. (2007), lif benzeri morfolojiye sahip doping işlemine tabi tutulan polianilin, parçacık benzeri morfolojiye sahip polianilinden daha iyi bir elektromanyetik dalga absorbe etme özelliğine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Ting, Jau & Yu (2012), serbest uzay yöntemi ile mikrodalga frekans aralığında kompleks dielektrik geçirgenliği, kompleks manyetik geçirgenliği ve yansıma kaybını belirleyerek mikrodalga absorbe etme özelliklerini inceleyerek polianilin (PANI) ilavesinin geniş bir frekans aralığında yüksek bir soğurma elde etmek için değerli olduğunu kanıtlamışlardır.

İletken Polimerlerin Çevresel Stabiliteleri

Genel olarak, iletken polimerler asidik çözeltiler gibi belirli ortamlarda kimyasal olarak stabildir ve güçlü moleküller arası etkileşimleri sayesinde belirli koşullara dayanabilirler. İletken polimerlerin çevresel kararlılığı, özellikle gıda ambalajlarının da içinde bulunduğu zorlu çevre koşullarındaki çeşitli uygulamalar için

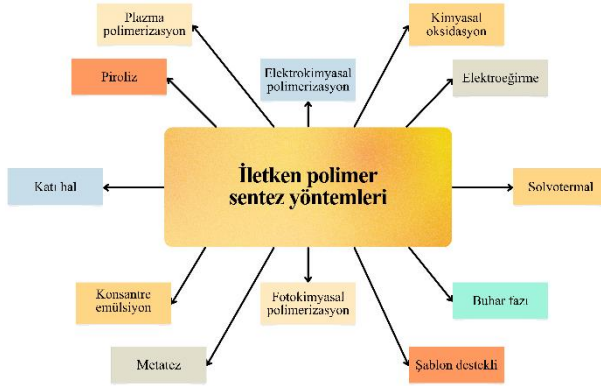
uygunluklarını değerlendirirken önemli bir husustur. İletken polimerlerin çevresel kararlılığını artırmak için koruyucu kaplamaların geliştirilmesi, kapsülleme teknikleri ve çevresel faktörlere karşı doğası gereği daha dirençli polimer formülasyonlarının seçilmesi gibi çeşitli stratejiler kullanılmaktadır. İletken polimer seçimi ve belirli uygulamanın tasarımı, malzemenin amaçlanan çevre koşullarına dayanabilmesi ve uzun süre işlevsel kalabilmesi için kritik öneme sahiptir. Öte yandan, çözünürlüğün belirli uygulamalar için ön koşul olduğu durumlarda, çözünürlüğü artırmak için doping oranı ve polimerizasyon derecesi gibi çeşitli faktörler ayarlanabilmektedir. Ayrıca, çözünürlük, ana polimer zincirine yan zincirler ekleme, yüzey aktif maddelerle katkılama veya kopolimerizasyon gibi yaklaşımlarla da artırılabilir (El Guerra & ark., 2024).

İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler sentezlenmesinde elektroegirme, kimyasal oksidasyon, solvotermal, buhar fazı veya şablon destekli gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak iletken polimerler genellikle elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmektedirler (Şekil 7) (Bhandari & ark., 2022; Freund ve Deore, 2007; Rathinasamy & Subramanian, 2024). Kimyasal polimerizasyon yönteminde monomer, öncelikle uygun bir çözücüde çözülmekte ve okside veya redükte edici bir ajan kullanılarak katalizör eşliğinde polimerleşme gerçekleşmektedir. Oksidasyon/redüksiyon tepkimesi için kullanılacak ajan, asit veya bazdır. Kimyasal polimerizasyon yönteminde kullanılan doping maddesinin veya katalizörün, sentezi gerçekleştirilecek olan polimerin elektrik iletkenliğinde büyük bir etkisi vardır. Kimyasal polimerizasyon yönteminin düşük maliyet ve yüksek miktarda üretim gibi avantajları bulunsa da, elde edilen polimerin safsızlıklarının bulunması, oksidasyon/redüksiyon basamaklarının kontrol edilmesinin mümkün olmaması ve kuvvetli okside edici

ajanların kullanımından kaynaklı polimerin parçalanması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Ayrancı, 2017).

Şekil 7. İletken polimerlerin sentezlenme yöntemleri



Elektrokimyasal polimerizasyon, referans, çalışma ve karşıt elektrottan meydana gelen bir hücrede gerçekleştirilmektedir. Çalışma elektrodu için altın, nikel, titanyum, platin, karbon ve camı karbon gibi materyaller kullanılmaktadır ve polimerleşme, çalışma elektrodunun yüzeyinde gerçekleştirilmektedir (Özcan, 2008). Elektrokimyasal polimerizasyon, başlangıç, büyüme ve sonlanma basamağı olarak üç aşamada gerçekleşmektedir. Başlangıç aşaması, monomerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesinin sonucu olarak radikal katyon oluşumunu içermektedir. Büyüme aşamasında, iki radikal katyonun birleşmesi ve kimyasal yapıdan iki protonun kopması sonucu bir dimer oluşmaktadır. Bunu takiben dimerin elektrokimyasal yükseltgenmesi sonucunda dimer radikal katyonu oluşmakta ve ardından dimer radikal katyonunun monomer radikal katyonla birleşmesi ve kimyasal yapıdan iki proton kopmasının sonucunda trimer radikal katyonu meydana gelmektedir. Bu işlemlerin devam etmesi sonucunda oligomer ve polimerler oluşmaktadır. Sonlanma aşaması ise, elektrot yüzeyinde reaktif radikal türlerinin bitmesi sonucunda büyüme işleminin tamamlanmasını içermektedir (Chandrasekhar, 2013).

Sonuç

1970’li yılların sonunda poliasetilen polimerinin klor, flor ve iyot gibi halojen buharına maruz bırakıldığında iletkenliğinin belirli derecede arttığı keşfedildikten sonra iletken polimerler ile ilgili çalışmalar adeta bir sıçrama yaşayarak giderek artış göstermiş ve bu tarihten sonra polipirol, polianilin, politiyofen ve polietilendioksitiyofen gibi birçok iletken polimer keşfedilmiştir. Kolay işlenebilirlik, yüksek korozyon direnci, düşük maliyet, elektronik ve optik özellikleriyle iletken polimerler, elektronik, enerji, savunma, otomotiv, sağlık ve gıda gibi birçok alanda kullanım olanaklarına sahiptirler.

Kaynakça

Arshak, K., Velusamy, V., Korostynska, O., Oliwa-Stasiak, K., & Adley, C. (2009). Conducting polymers and their applications to biosensors: emphasizing on foodborne pathogen detection. *IEEE Sensors journal*, 9(12), 1942-1951. DOI: [10.1109/JSEN.2009.2032052](https://doi.org/10.1109/JSEN.2009.2032052)

Ayrancı, R. (2017). “Floresans grup içeren iletken polimerlerin sentezi, elektrokromik ve sensör uygulamaları”, Doktora tezi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, Türkiye.

Bhandari, M., Kaur, D.P., Raj, S., Yadav, T., Abourehab, M.A.S., & Alam, M.S. (2022). Electrically Conducting Smart Biodegradable Polymers and Their Applications. In: Ali, G.A.M., Makhoulf, A.S.H. (eds) *Handbook of Biodegradable Materials*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-83783-9_64-1

Bajpai, M., Srivastava, R., Dhar, R., & Tiwari, R. S. (2016). Review on optical and electrical properties of conducting polymers. *Indian Journal of Materials Science*, 2016(1), 5842763. <https://doi.org/10.1155/2016/5842763>

Brinson, H.F., Brinson, L.C. (2015). Characteristics, Applications and Properties of Polymers. HF Brinson, LC Brinson (Eds.), In: *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity*. (pp: 57-100),. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-7485-3_3

Brožová, L., Holler, P., Kovářová, J., Stejskal, J., & Trchová, M. (2008). The stability of polyaniline in strongly alkaline or acidic aqueous media. *Polymer Degradation and Stability*, 93(3),592-600. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.012>

Chandrasekhar, P. (2013). Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach. *Springer Science & Business Media*.

Chelu, M., & Musuc, A. M. (2023). Polymer Gels: Classification and Recent Developments in Biomedical Applications. *Gels*, 9(2), 161. <https://doi.org/10.3390/gels9020161>

Das, T. K., & Prusty, S. (2012). Review on conducting polymers and their applications. *Polymer-plastics technology and engineering*, 51(14), 1487-1500. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.710697>

Dubey, N., & Leclerc, M. (2011). Conducting polymers: efficient thermoelectric materials. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(7), 467-475. <https://doi.org/10.1002/polb.22206>

El Guerraf, A., Ziani, I., Ben Jadi, S., El Bachiri, A., Bazzaoui, M., Bazzaoui, E. A., & Sher, F. (2024). Smart conducting polymer innovations for sustainable and safe food packaging technologies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 23(6), e70045. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.70045>

Freund, M. S., & Deore, B. A. (2007). Self-doped conducting polymers. *John Wiley & Sons*.

Guo, X., & Facchetti, A. (2020). The journey of conducting polymers from discovery to application. *Nature materials*, 19(9), 922-928. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0778-5>

Heath, D.E., and Cooper, S.L. (2013). Polymers: Basic Principles. BD Ratner, AS Hoffman, JE Lemons (Eds.), Biomaterials Science. (pp: 64-79), *Academic Press*. DOI: [10.1016/b978-0-08-087780-8.00008-5](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-087780-8.00008-5)

Ito, T., Shirakawa, H., & Ikeda, S. (1974). Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 12(1), 11-20. <https://doi.org/10.1002/pol.1974.170120102>

Kar, P. (2013). Doping in conjugated polymers. John Wiley & Sons.

Kumar, R., Singh, S., & Yadav, B. C. (2015). Conducting polymers: synthesis, properties and applications. *Int. Adv. Res. J. Sci. Eng. Technol*, 2(11), 110-124. DOI: 10.17148/IARJSET.2015.21123

Le, T. H., Kim, Y., & Yoon, H. (2017). Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, 9(4), 150. <https://doi.org/10.3390/polym9040150>

Li, Y. (2015). Conducting polymers. In Organic optoelectronic materials (pp. 23-50). Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16862-3_2

Liu, C., Jiao, Y., Zhang, L., Xue, M., & Zhang, F. (2007). Electromagnetic wave absorbing property of polyaniline/polystyrene composites. *Acta Metallurgica Sinica-Chinese Edition*-, 43(4), 409.

MacDiarmid, A. G. (2001). Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers. *Reviews of Modern Physics*, 73(3), 701. [https://doi.org/10.1016/S1567-1739\(01\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S1567-1739(01)00051-7)

Meijer, H.E.H., and Govaert, L.E. (2005). Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties. *Progress in Polymer Science*, 30(8-9), 915-938. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.06.009>

Namsheer, K., & Rout, C. S. (2021). Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties

and applications. *RSC advances*, 11(10), 5659-5697.
DOI: [10.1039/D0RA07800J](https://doi.org/10.1039/D0RA07800J)

Nielsen, L. E. (1969). Cross-Linking–Effect on Physical Properties of Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 3(1), 69-103. <https://doi.org/10.1080/15583726908545897>

Özcan, L. (2008). “Polipirol iletken polimerinin biyosensör olarak kullanımı”, Doktora tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.

Parida, S.K., Satpathy, A., Dalai, A., and Mishra, S. (2024). Introduction of Polymers and Polymer Composites: Basic Fundamentals. S Moharana, BB Sahu, AK Nayak, SK Tiwari (Eds) Polymer Composites. Engineering Materials. (pp:1-37), *Springer*.
https://doi.org/10.1007/978-981-97-2075-0_1

Pooja, Kumar, A., Prasher, P., & Mudila, H. (2023). Factors affecting the electrical conductivity of conducting polymers. *Carbon Letters*, 33(2), 307-324. <https://doi.org/10.1007/s42823-022-00443-6>

Rathinasamy, L., & Subramanian, B. (2024). Electrochemical benefits of conductive polymers as a cathode material in LFP battery technology. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 28(9), 1-24. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-05858-x>

Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580. DOI: [10.1039/C39770000578](https://doi.org/10.1039/C39770000578)

Ting, T. H., Jau, Y. N., & Yu, R. P. (2012). Microwave absorbing properties of polyaniline/multi-walled carbon nanotube

composites with various polyaniline contents. *Applied Surface Science*, 258(7), 3184-3190. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.061>

Wan, M. (2008). Conducting polymers with micro or nanometer structure. *Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg*.

Yan, M., Rothberg, L., Hsieh, B. R., & Alfano, R. R. (1994). Exciton formation and decay dynamics in electroluminescent polymers observed by subpicosecond stimulated emission. *Physical Review B*, 49(14), 9419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.9419>

Zhu, J., Zhu, R., and Miao, Q. (2022). Polymeric agents for activatable fluorescence, self-luminescence and photoacoustic imaging. *Biosensors and Bioelectronics*, 210, 114330. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114330>

BÖLÜM 2

İLETKEN POLİMERLERİN GIDA ENDÜSTRİSİNDE KULLANIM OLANAKLARI

Muhammed DEMİRBAĞ¹
Seval ANDİÇ²

Giriş

Güvenli ve yüksek kaliteli gıdaya yeterli erişim, modern toplumun en öncelikli konularından biridir (Steinhauserova & Borilova, 2015). Çünkü gıda güvenliği, dünya çapında milyonlarca insanı etkileyen kritik bir halk sağlığı sorunudur. Kontamine olmuş gıdalar, oldukça önemli olan gıda kaynaklı hastalık ve ölümlere yol açmaktadır (Tan & ark., 2023). Bu nedenle, bu konu gıda bilimi araştırmacıları için büyük önem taşımaktadır. Özellikle tüketicilerin gıda kalitesi ve güvenliği konusunda artan endişeleri nedeniyle, gıda güvenliğini sağlamaya yönelik analitik yöntem ve teknikler hızla gelişmektedir. Kütle spektrometresi (MS), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), ELISA, gaz kromatografisi (GC) ve kapiler elektroforez (CE) gibi geleneksel gıda analiz yöntemleri zaman alıcı, yoğun iş gücü ve uzman teknisyenler gerektirmektedir. Bu nedenle,

¹ Arş. Gör., Van YYÜ Turizm Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Orcid: 0000-0001-5378-6674

² Prof. Dr., Van YYÜ Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Orcid: 0000-0002-8306-0222

gıda ürünlerinin hızlı analizi ve güvenlik denetimleri için sürdürülebilir, yüksek verimli, güvenilir ve uygun maliyetli alternatif yöntemler geliştirmeye acil ihtiyaç vardır (Weng & Neethirajan, 2017). Bu alternatifler arasında iletken polimerler, özellikle sensör geliştirme için çok yönlü malzemeler olarak öne çıkmaktadır. Geleneksel yarı iletkenlerden veya metallerden farklı olarak, polianilin (PANI), polipirrol (PPy) ve politiyofen (PTh) gibi iletken polimerler, doğal elektriksel iletkenlikleri ile organik polimerlerin mekanik esnekliği ve ayarlanabilirliğini birleştirmektedir (Dube & ark., 2025). İletken polimerlerin elektriksel özellikleri, özellikle gıda bozulmasıyla ilişkili çeşitli gazlar, iyonlar veya patojenler, gıda bileşenleri vb. biyomoleküller gibi çevresel etkileşimlere yanıt olarak önemli ölçüde değişmekte ve iletken polimerler, bu değişikliğin analitik olarak belirlenmesi ile gıda kalitesi değerlendirmesinde özellikle kullanım olanağı sağlamaktadır. İletken polimer bazlı sensörlerin en önemli özelliklerinden biri, gerçek zamanlı izleme için uygun olmalarıdır (Nami & ark., 2024). Sensör olarak kullanımlarının yanı sıra iletken polimerlerin nanomalzemelerle birleştirilmesi ile gıda ambalaj uygulamaları için gerekli olan mekanik bütünlük ve çevresel kararlılık sağlanmaktadır. Aynı zamanda iletken polimer kaplamaların çeşitli gıda ürünlerinde oksidatif bozulmayı önemli derecede azalttığı ve antimikrobiyal aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca biyolojik olarak parçalanabilir polimerler ile iletken polimerlerin birleştirilmesiyle karbon ayak izinde %30'luk bir azalma olduğu ve daha güvenilir bir gıda tedarik zincirine katkıda bulunduğu belirlenmiştir (El Guerraf & ark., 2024). Bu çalışmada, iletken polimerlerin gıda ambalaj malzemeleri ve biyosensörler alanında kullanım olanakları ilgili bilgi verilmesi amaçlanmıştır.

İletken Polimerlerin Gıda Ambalaj Malzemelerinde Kullanımı

Paketleme veya ambalaj materyalleri, tıp, ilaç, gıda, elektronik cihazlar vb. alanlardaki uygulamalarıyla hemen her türlü endüstride kullanılmaktadır. Gıda ambalajı ve ilgili teknolojileri, gıdaların muhafazasını içerdikleri için gıda endüstrisinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır (Jabeen, Majid & Nayik, 2015). Gıda ürünlerinin ambalajlanmasının esas sebepleri; ürünü mekanik zararlardan, kontaminasyondan ve bozulmalardan korumak, ürünün tanıtımı ve reklamı, tüketiciye ürünün içeriği, bileşimi ve güvenli kullanım talimatları hakkında bilgi vermek, dağıtımı veya taşımacılığı kolaylaştırmak, depolama ve nakliye maliyetlerini azaltmak, kullanım kolaylığı ve uygun olmayan kullanımın önlenmesi şeklindedir (Arvanitoyannis & Bosnea, 2011).

Cam, metal, kâğıt ve plastik şeklinde olan paketleme materyalleri, spesifik ihtiyaçlara göre uygun hale getirilerek eşsiz avantajlar sunmaktadır (Mirza Alizadeh & ark., 2021). Ancak, bu klasik gıda materyalleri, çeşitli problemler ile gıda endüstrisinde büyük bir boşluk oluşturmaktadır (El Guerra & ark., 2022). Günümüzün en büyük endişelerinden biri, gıda endüstrisinde plastik kullanımıdır; çünkü bu malzemeler biyolojik olarak parçalanamaz ve geçmişten günümüze üretilen her bir plastik parçası hâlâ gezegenimizde bulunmaktadır (Bideau, Loranger & Daneault, 2018). Ek olarak, metal ambalaj malzemeleri, ısıya dayanıklılık, tam geri dönüştürülebilirlik, dayanıklılık ve iyi iletkenlik gibi özellikler ile ürünlerin güvenli ve uzun raf ömrüne sahip olmasını sağlamalarına rağmen korozyon olayları, teneke levha veya alüminyum gibi metallerin gıda ambalajı olarak kullanımını büyük ölçüde sınırlayabilmektedir (Reis & ark., 2018).

Nişasta, selüloz, kitosan, aljinatlar, karragenan (karajenan) ve pektin gibi polisakkaritler ile gluten, zein, soya proteini, kazein, peynir altı suyu proteinleri ve jelatin gibi proteinler, biyolojik olarak parçalanamayan ambalajların yerine geçebilecek umut vadeden

alternatifler olarak öne çıkmaktadır. Bu malzemeler sürdürülebilirlik, atık azaltma ve karbon nötrlüğü avantajları sağlasa dahi, düşük bariyer özellikleri, düşük ısı direnci, zayıf mekanik dayanım ve yüksek maliyetler gibi sebepler kullanımlarında sınırlamalar oluşturmaktadır (Cheng & ark., 2024). Örneğin selüloz, güçlü bir şekilde birbirine geçmiş ağ yapısıyla oldukça iyi mekanik özelliklere sahip olup gaz ve yağ geçirgenliği için mükemmel bir engel oluşturmaktadır. Ancak, selülozun hidrofilik özelliği sebebiyle su buharı geçirgenliği açısından hassas olması, gıda ambalaj materyallerinde kullanımı için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır (Huang & Wang, 2022).

İlgili literatürde, iletken polimerler ve çeşitli biyolojik olarak parçalanabilir malzemelerin birleştirilmesi ile bu malzemelerin olumsuz özelliklerinin iyileştirildiğini kanıtlayan birçok çalışma mevcuttur. İletken polimerler, antibakteriyel, antioksidan ve iletkenlik özelliklere sahip malzemeler olması sebebiyle birçok sektörde çok çeşitli avantajlarla kullanım olanaklarına sahiptirler. Elektriksel iletkenlikleri, elektronik, enerji depolama ve sensör alanlarında gelişmiş malzeme ve cihazların geliştirilmesini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, antibakteriyel özellikleri gıda ambalajı, sağlık hizmetleri ve muhafaza alanlarında kullanım için gereklidir. Dahası, bu maddelerin antioksidan özellikleri, ürünlerin dayanıklılığını arttırmaya ve hassas maddelerin bütünlüğünü korumaya yardımcı olmaktadır (El Guerraf & ark., 2024).

İletken polimerlerin antimikrobiyal etkisi genellikle yük etkileşimlerine dayanmaktadır. Polianilin (PANI) ve polipirrol (PPy) gibi pozitif yüklü iletken polimerler, negatif yüklü bakteri zarına bağlanarak bakteri aktivitelerini engellemektedir. Bu ilk elektrostatik etkileşimin ardından, iletken polimerler bakteri zarına kısmen nüfuz edebilmekte ve diğer hücre içi biyomoleküllerle etkileşime girebilmektedir. İletken polimerler, gelişmiş antimikrobiyal özelliklere sahip yeni bir antimikrobiyal ajan sınıfı

olarak metal, metal oksitler ve nano ölçekli karbon malzemelerle polimer kompozitler oluşturabilir. Yük etkileşimlerine ek olarak polimer-metal nanopartikül kompozitlerinden kaynaklanan yüksek miktarda reaktif oksijen türlerinin birikimi, güçlü okside edici etkilerinden dolayı zararlı etkilere sahiptir ve hücre ölümüne neden olmaktadır (Maruthapandi & ark., 2022).

Bideau & ark. (2017), selülozun fizikokimyasal özelliklerini iyileştirmeyi amaçladıkları çalışmada, kimyasal polimerizasyon yöntemiyle (2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-il) oksil (TEMPO) ile oksitlenmiş selüloz nanofibrilleri (TOCN), polivinil alkol (PVA) ve PPy içeren bir film sentezlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre; kaplamalı kompozit filmlerde TOCN'lerin kullanımının, malzemenin oksijen geçirgenliğini önemli ölçüde azalttığı, TOCN/PVA-PPy filmlerinin oksijen bariyeri ve su buharı geçirgenliği verimliliğini önemli derecede iyileştirdiği ve hatta ticari olarak temin edilebilen sentetik polimerlerle karşılaştırılabilir düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Bariyer özelliklerindeki ve antioksidan aktivitesindeki iyileşme, nanofibriller tarafından oluşturulan yoğun ağı kaplayan polipirol parçacıklarına atfedilmiştir. Bu özellikler sayesinde, TOCN/PVA-PPy filmlerinin bozulabilir gıdaların raf ömrünü uzatabileceği gibi gıdayı kir, toz veya oksijenden korumasına olanak tanıyabileceği ve filmlerin koyu renginin ayrıca gıdayı ışık kaynaklı bozulmalara karşı muhafaza edebileceği ifade edilmiştir.

Gao & ark. (2020), tarafından antioksidan ve antibakteriyel özellikleri ile oksijen bariyer özelliklerini artıran kompozit filmlerin üretimini ele alan çalışmada, mikrofibrillerleştirilmiş selüloz (MFC) içerisine kitosan (CS) ve PPy'nin eklenmesiyle elde edilen MFC/CS/PPy filmi hazırlanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre; CS ve PPy, yüzeyin homojenliğini iyileştirmesi ve gözenekleri doldurması sebebiyle oksijen iletiminde önemli bir azalmaya yol açtığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, MFC/CS/PPy filmi, DPPH (2,2-difenil-1-

pikrilhidrazil) serbest radikallerini başarılı bir şekilde baskılamış ve *Escherichia coli*'ye karşı bakterisidal aktivite göstermiştir. Asidik ortamda CS'deki protonlanmış amino grupları ile pozitif yüklü PPy zincirinin sinerjik etkisi ile MFC/CS/PPy'nin antimikrobiyal performansını arttırmıştır. Bu filmin antimikrobiyal etkisi, pozitif yüklü iyonların, negatif yüklü bakteri hücre duvarına bağlanarak hücre duvarını tahrip etmesine atfedilmiştir. Çalışmada, MFC/CS/PPy kompozit filmi taze çeri domateslerin ambalajlanmasında (10 gün) başarıyla kullanılmış ve raf ömrünü etkili bir şekilde uzattığı belirlenmiştir.

İletken polimerler ile nano ölçekli metal parçacıklar birleştirilerek sinerjik bir etki ile daha güçlü antibakteriyel aktivite elde edildiği bilinmektedir. Örneğin poliindol sentezinde, indol parçalarının oksidatif polimerizasyonu ile monomerler, polimerik zincir boyunca belirli aralıklarla poizitif yükler kazanmaktadır. Bu pozitif yükler, negatif yüke sahip olan bakteri hücre duvarıyla etkileşime girip hücre zarının işlevselliğini geri dönüşsüz bir şekilde bozarak reaktif türlerin hücre içine nüfuz etmesine ve protein aktivitesinin belirgin bir şekilde engellemesine sebep olmaktadır (Shoeb & ark., 2018). Bu elektrostatik etkileşimler hücrenin canlılığı için önemli olan bazı maddelerin dışarı salınmasıyla hücre ölümüne sebep olmaktadır. Nanoparçacıkların poliindol matrislerine dahil edilmesi, bileşenlerin sinerjik etkileşimi sayesinde bakteriyel büyüme ve çoğalmaya karşı performansı ve ardından gelen hücre ölümünü arttırmaktadır. Bu amaçla, poliindol, Ag, Ag-CuO, Ag-ZnO, Ag/CeO₂, Ag/Co₃O₄, grafen, ZrO₂, TiO₂ ve NiO/ZnO nanopartikülleri gibi farklı dolgu maddeleriyle birleştirilmektedir (Pradeep & ark., 2022).

Maruthapandi & ark., (2019), tarafından antibakteriyel özelliklerine odaklanarak karbon nokta ile başlatılan polipirrol ve bakır oksit (PPy@CuO) bazlı kompozit, iletken polimerlerin alışagelmış sentezlerinden farklı olarak ilk kez basit tek adımlı

sonokimyasal yöntem ile sentezlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, farklı konsantrasyonlarda test edildiğinde kompozitin, *Staphylococcus aureus* ve *E. coli*'yi tamamen yok ettiği, özellikle, 8 saatlik maruz kalmanın ardından, her iki bakteri suşunu tamamen inhibe ettiği tespit edilmiştir. Dikkat çekici bir şekilde yalnızca polipirolün veya yalnızca CuO'nun antibakteriyel etkisinin birlikte kullanımları kadar etkili olmadığı belirlenmiştir. Bu kompozitin antimikrobiyal etki mekanizması, Elektron paramanyetik rezonans ölçümleri yoluyla, PPy@CuO kompozitinde reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretiminde, bireysel bileşenlere kıyasla PPy ve CuO'nun tek başına değerlerine göre sırasıyla 3,5 kat ve 2 kat daha fazla olmasına bağlanmıştır. Ek olarak, PPy'deki NH grubu ve aromatik halkanın varlığı, katyonik davranışını artırarak bakterilerle elektrostatik/iyonik etkileşimlere neden olacağı, mikroorganizma duvarındaki bu etkileşim, hücre içi elektrolitlerin sızmasına ve hücre ölümüne yol açabileceği ve bu nedenle, pozitif yükün antibakteriyel aktivitenin artmasına katkıda bulunacağı ifade edilmiştir. Bir başka çalışmada ise N-halamin bazlı PPy kaplama ile bir dakikalık temas ile *S. aureus* ve *E. coli* O157:H7 sayılarında 6 logaritmik birim azalma olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca, PPy ve N-halamin kaplamasının, korozyon potansiyelini anodik yönde kaydırarak korozyon önleyici işlevini önemli ölçüde arttırdığı tespit edilmiştir (Nautiyal & ark., 2018).

İletken polimerlerin gıda ambalajlarında kullanımına yol açan bir diğer ilgi çekici özelliği ise ortam şartlarına bağlı olarak renk değiştirme özelliklerine sahip olmasıdır. Bu özelliği sayesinde özellikle PANI, farklı amaçlarla renk indikatörü olarak kullanım olanaklarına sahiptir. PANI, protonasyon/deprotonasyon süreciyle ilgili olarak, ortamın asitliğine bağlı olarak polimer konformasyonunu değiştirebilen, uyarıcıya duyarlı bir polimer türüdür. Doğal ışık altında, hazırlanan hidroklorik asit ile doping işlemine tabi tutulan polianilin (PANIH⁺), yeşil renkli zümrüt tuzu

yapısı sergilemektedir. Bununla birlikte, PANIH⁺'nin protonları bazik şartlarda ortama verilerek zümrüt bazı yapısı oluşturmakta ve Buna karşılık, PANI'nin rengi yeşilden maviye dönüşmektedir (Liu & ark., 2020).

İletken Polimerin Biyosensörlerde Kullanımı

Gıdalarda meydana gelen bozulma, kontaminasyon ve taşış gibi sorunlar tüketici sağlığını tehdit etmektedir. Bu sebeple gıda güvenliği ve kalitesinin sağlanması küresel anlamda öncelikli bir konudur. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) raporlarına göre, her yıl neredeyse on kişiden biri gıda kaynaklı hastalıklardan etkilenmektedir. Bu durum, dünya çapında milyonlarca insanın hastane hizmetlerine başvurmasına ve büyük mali kayıplara yol açmaktadır (Faour-Klingbeil & Todd, 2020). Gıdaların mevcut durumlarını tespit edebilmek için kramotografi, genel mikrobiyolojik testler ve spektroskopik analiz vb. geleneksel yöntemler kullanılsa da bu yöntemler, yoğun iş gücü gereksinimi, yüksek maliyet ve gıda tedarik zincirlerinde gerçek zamanlı veya büyük ölçekli izleme için pratik olmaması gibi bazı dezavantajlara sahiptirler (Kabiraz & ark., 2023). Bu dezavantajlar, gıda kalitesinin hızlı, uygun fiyatlı ve sürekli değerlendirilmesini sağlayabilen gelişmiş teknolojilere olan ihtiyacı vurgulamaktadır. Çeşitli alternatifler arasında iletken polimerler, biyosensör geliştirme için çok yönlü malzemeler olarak ortaya çıkmaktadır (Dube & ark., 2025). İletken polimerlerin elektriksel ve optik özellikleri, özellikle gıda bozulmasıyla ilişkili gazlar, iyonlar veya biyomoleküller gibi çeşitli etkileşimlere yanıt olarak önemli ölçüde değişebilmektedir. Ayrıca kimyasal yapıları, belirli analitlere karşı seçiciliği artırmak için kimyasal olarak değiştirilebildiği için gıda kalitesi değerlendirmesinde özellikle kullanışlı hale gelmektedirler. İletken polimer tabanlı biyosensörlerin en önemli özelliklerinden biri, gerçek zamanlı izleme için uygunluklarıdır (Nami & ark., 2024).

Biyosensörler, biyolojik bir tepkiyi ölçülebilir elektriksel sinyaline dönüştüren analitik cihazlardır ve hedef analiti algılayabilen bir reseptör ile bu algılama olayını elektrik sinyaline çeviren transdüser veya dönüştürücü olarak adlandırılan başlıca iki kısımdan oluşmaktadır. Biyoreseptör kısmı doku, mikroorganizmalar, organeller, hücreler, enzimler, antikörler, biyomimetik ve nükleik asitlerden oluşabilmektedir. Dönüşüm olayı ise optik, elektrokimyasal, termometrik, piezoelektrik, manyetik ve mikromekanik veya yukarıdaki tekniklerden bir veya daha fazlasının kombinasyonları şeklinde olabilmektedir. Biyosensörlerin çalışma mekanizması, kısaca biyoreseptörün hedef analiti algılaması, bu algılama olayına karşılık gelen biyolojik yanıtın dönüştürücü tarafından eşdeğer elektriksel sinyallere dönüştürülmesi ve yükselticinin, dönüştürücüden gelen küçük giriş sinyaline yanıt vererek giriş sinyalinin temel dalga biçimi özelliklerini içeren büyük bir çıkış sinyali üretmesi şeklindedir. Yükseltiletilen sinyal, sinyal işlemci tarafından işlenerek depolanmak, görüntülenmek ve analiz edilmek üzere hazır hâle getirilmektedir (Arshak & ark., 2009). İletken polimer temelli bir biyosensörün çalışma mekanizması Şekil 7’de verilmiştir.

Şekil 1. Biyosensörlerin çalışma mekanizması



Biyosensör uygulamalarında, iyi bir hassasiyet ve uzun çalışma ömrü elde edebilmek için hedef analitin doğrudan biyosensör yüzeyine bağlanması gerekmektedir. Bu gereksinim sebebiyle, biyoreseptörün transdüser üzerine immobilizasyonu, biyosensörlerin performansları açısından hayati bir önem taşımaktadır (Lakard, 2020). Yaygın olarak kullanılan immobilizasyon yöntemleri, fiziksel adsorpsiyon, elektrokimyasal

adsorpsiyon, kovalent bağlanma, avidin-biotin ve hapsetme şeklindedir (De Crombrughe, Yunus & Bertrand, 2008). İmmobilizasyon yönteminin seçimi, biyoreseptörün türüne bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, DNA'nın bir ucundan transdüser yüzeyine bağlanıp tek sarmallı DNA omurgasının hedef analit ile etkileşime girmesi için yüzeyde serbest kalması gerekmektedir. Bu ihtiyaç doğrultusunda, DNA'yı elektrot üzerine sabitlemek için, kovalent ve biotin-avidin immobilizasyon yöntemleri, DNA hibritleme elektrotlarının üretimi için en uygun teknikler iken (Arora vd., 2007), oksiredüktaz gibi enzimlerin immobilizasyonu için genellikle hapsetme yöntemi tercih edilmektedir (Lakard, 2020). İletken polimerlerin daha iyi sinyal iletimi, gelişmiş hassasiyet, seçicilik, dayanıklılık, biyouyumluluk, doğrudan elektrokimyasal sentez ve DNA dâhil olmak üzere biyomoleküllerin immobilizasyonu için esneklik sağladıkları bilindiğinden (Malhotra, Chaubey & Singh, 2006), elektrotlarda biyomoleküllerin immobilizasyonu için mükemmel platformlardır (Tully & ark., 2008). Ayrıca, iletken polimerler, fonksiyonel grupların aşılınmasıyla kolayca modifiye edilebildiği için hedef analitleri tespit etme ve nicelendirme yeteneklerini artırma veya biyomoleküller ile fonksiyonelleştirilmiş polimer arasındaki etkileşimleri en üst düzeye çıkarma olanağı sunmaktadır (Lakard, 2020).

İletken polimer temelli biyosensörlerde iletken polimer, biyolojik sinyali elektrik sinyaline dönüştüren bir transdüser olarak rol oynamaktadır. Biyosensörler, kullandıkları dönüştürme yöntemlerine göre sınıflandırılabilir. Son yıllarda gıda kaynaklı patojenlerin tespiti için pek çok dönüştürme yöntemi geliştirilmektedir. Biyosensörlerde kullanılmak üzere sürekli olarak yeni transdüser türleri geliştirilse de, optik, elektrokimyasal ve kütle tabanlı gibi dönüştürme yöntemleri en popüler ve yaygın yöntemlerdir. Bu üç ana sınıfın her biri birçok farklı alt grubu

içermektedir. Ayrıca, etiketli ve etiketsiz (etiketlenmemiş) olmak üzere iki farklı yöntem de ayrılabilir. Etiketli yöntemler gözlemlenebilir bir değişikliğin (örneğin, floresans) tespitine bağlı olarak etiketsiz tespit, bir dönüştürücü yüzeyinde biyokimyasal reaksiyonlar sırasında gelişen bir ürünün doğrudan ölçümüne dayanmaktadır. (Arshak & ark., 2009). İletken polimer bazlı biyosensörler ile gıda kaynaklı patojenlerin tespiti, patojenlerin miktarının belirlenmesi, tazelik değerlendirmesi ve gıdalarda bulunan çeşitli bileşenlerin tespiti üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.

İletken Polimer Bazlı Elektrokimyasal Biyosensörler

Elektrokimyasal biyosensörlerde, hedef analit, biyoreseptör ve iletken polimer arasındaki reaksiyon sonucunda bir elektrokimyasal sinyal meydana gelmektedir. Bu sinyal, sırasıyla potansiyometrik, amperometrik, kondüktimetrik, impedimetrik ve voltametrik biyosensörlerin üretimine yol açan bir oksidasyon veya indirgeme reaksiyonu yoluyla voltaj, akım, iletkenlik/direnç, empedans veya elektron değişiminde meydana gelen bir değişiklik olabilmektedir (Lakard, 2020). Amperometrik iletken polimer bazlı biyosensörlerde, referans elektrot ile polimerle modifiye edilmiş elektrot arasına uygulanan sabit bir potansiyelde elektroaktif bir biyolojik elementin oksidasyonu veya indirgenmesi sırasında üretilen akım ölçülerek, spesifik nicel analitik bilgiler elde edilmektedir (Lakard, 2020). Potansiyometrik iletken polimer bazlı biyosensörlerde, biyolojik hedef analitin algılama süreci potansiyel bir sinyale dönüştürülür. Bu yöntemde genellikle, sıfıra yakın akımda iki elektrot arasındaki elektriksel potansiyel farkını veya elektromotor kuvvetini ölçmek için yüksek empedanslı bir voltmetre kullanılmaktadır. Potansiyometri logaritmik bir konsantrasyon tepkisi ürettiğinden, bu teknik son derece küçük konsantrasyon değişikliklerinin tespit edilmesine olanak tanır (Arshak & ark., 2009). Kondüktometrik iletken polimer bazlı biyosensörlerde, bir

referans elektrot ile polimer modifiye edilmiş bir elektrot arasına sabit veya geniş kapsamlı bir potansiyel uygulandığında hedef analit konsantrasyonuna karşı elektriksel iletkenlik veya dirençte meydana gelen değişiklik ölçülmektedir. Voltametrik iletken polimer bazlı biyosensörlerde, referans elektrot ile polimerle modifiye edilmiş elektrot arasında uygulanan potansiyelin, analitin redoks reaksiyonu ile ilişkili bir aralıkta taranmasıyla bir akım üretilir. Bu redoks reaksiyonu, analit konsantrasyonu ile ilişkilendirilebilen tepe akımında bir değişikliğe neden olur ve böylece spesifik nicel analitik bilgi elde edilir (Lakard, 2020). Empedans tabanlı elektrokimyasal biyosensörler, küçük bir alternatif akım voltajı uygulandığında akım tepkisini ölçerek elektrotların katı/sıvı arayüzündeki hem dirençli hem de reaktif özelliklerdeki değişiklikleri analiz eder (Chakraborty, Tibarewala & Barui 2019).

Ghosh, Sarker & Misra (1998), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, amperometrik yöntemle balık dokusundaki ATP parçalanma ürünleri olan hipoksantin (HX), inozin (INO) ve inozin monofosfat (IMP) metabolitlerini belirleyerek balık tazeliğinin kantitatif ölçümü için bir biyosensör sistemi geliştirilmiştir. Balık etindeki tazelik, ATP parçalanma ürünlerinin miktarına bağlı olarak K1 ve H indeksi ile gösterilmektedir. Çalışmada, bu ATP parçalanma ürünleri HX, INO ve IMP'nin kantitatif ölçümü için sırasıyla ksantin oksidaz, nükleozid fosforilaz ve nükleotidaz enzimleri, PPy üzerine immobilize edilerek enzim türüne göre üç farklı elektrot oluşturmuştur. Her bir elektrot yapısına elektron transferini hızlandırmak için ferrosen karboksilik asit (FCA) elektron aracısı dahil edilmiştir. Böylece ATP parçalanma ürünleri HX, INO ve IMP amperometrik yöntemle verimli bir şekilde tespit edilmiştir. Bu basit, hızlı ve kullanıma hazır biyosensör, tatlı su balığı Catla-Catla'nın depolama günleri boyunca H değerlerini ölçmek için kullanılmış ve balığın -12°C'de muhafaza edildiğinde bile 7 gün sonra çok hızlı bir şekilde bozulduğunu gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Minett, Barisci & Wallace (2003), tarafından gıda kaynaklı bir patojen olan *Listeria monocytogenes*'in tespiti için iletken polimerlerin ve elektron aracılarının (elektron transferini kolaylaştıran ara moleküler) birleştirilerek kullanımı incelenmiştir. *L. monocytogenes*'in tespiti için farklı sinyal teknikleri, hem çıplak hem de PPy ile kaplanmış elektrotlarda araştırılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, antikor içeren bir PPy film elektrotunda geleneksel amperometri yönteminin 10^6 hücre/mL'nin altındaki seviyeleri tespit etmede başarılı olmadığı, buna karşılık kovalent olarak modifiye edilmiş bir film ile elektron aracılarının tek bir sistemde birlikte kullanılmasının daha başarılı sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Geleneksel yöntemlerin (voltametri, amperometri vb.) yüksek miktarda mikroorganizma (*Listeria* için 10^6 hücre/mL) tespitinde başarılı olsa da polimer filmler arasında tekrarlanabilirlik eksikliğinden ve düşük miktarda canlı mikroorganizmaların tespiti açısından önemli sınırlamalara sahip olduğu bildirilmiştir. Antikorum elektrot yüzeyine kovalent bağlanma yöntemiyle immobilizasyonu, voltametri metodunda çok az başarı sağladığı belirlenmiştir. Çıplak cam karbon elektrot üzerinde Toluidin Mavisi kullanımı, 10^6 hücre/mL konsantrasyonlarında *Listeria*'yı tespit edebilmiş olsa da *E. coli* ve *Salmonella* gibi *Listeria* dışında bazı mikroorganizmalarında algılanması sebebiyle yöntemin spesifik olmadığı tespit edilmiştir. Elektron aracılı voltametrimin, anti-*Listeria* antikorlarının kovalent bağlanma yöntemi ile immobilize edilmesiyle birlikte tek bir sensörde kullanılması, tespit limitinin bir miktar düşmesini sağlamıştır. Bu sistemde, mikroorganizma kültüründe 30 dakika inkübasyon sonrasında 10^5 hücre/mL kadar düşük konsantrasyonlarda *Listeria* konsantrasyonlarının tespit edilebildiği belirlenmiştir. Tully & ark. (2008), tarafından *L. monocytogenes*'in tespiti için geliştirilen bir diğer biyosensörde ise sensör tespiti, *L. monocytogenes*'in hücre yüzey proteinlerinden biri olan Internalin B (InlB) proteine özgü antikorları kullanarak bu proteini saptamaya yöneliktir. Sensör yapısı, iletken bir alt tabaka

oluşturmak için düzlemsel ekran baskılı (screen-printed) karbon elektrotların üzerine PANI elektro-polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Çalışmada, rekombinant InlB proteininin bir parçası olan F3 fragmanı ve buna yönelik poliklonal anti-InlB antikorunu kullanılmıştır. Poliklonal anti-InlB antikoru, polianilin tabakası üzerine bölgeye özgü sabitleme sağlayan biotin-avidin sistemi kullanılarak immobilize edilmiştir. Sensörler daha sonra değişen konsantrasyonlarda InlB antijeni ile incelenmiş ve tespit işlemi için impedimetrik yanıtlar kaydedilmiştir. Kompleks düzlem empedans analizleri kullanılarak, polimer tabakasının farklı redoks durumları ile yüzeydeki yük transferi (antikor-antijen etkileşimiyle ilişkili olarak) arasındaki ilişki incelenmiştir. Bu yöntemle InlB için 4,1 pg/mL gibi oldukça düşük bir tespit limitine (LOD) ulaşılmıştır.

Muhammad-Tahir & Alocilja (2004), marul, yonca filizi ve çilek gibi taze ürünlerde *E. coli* O157:H7'nin hızlı, hassas ve yerinde tespiti için tek kullanımlık, yanal akış (lateral flow) formatında tasarlanmış, elektrokimyasal sandviç immünoassay prensibiyle çalışan bir biyosensör geliştirmişlerdir. Sensör, *E. coli* O157:H7'ye özgü poliklonal antikorların polianilin üzerine immobilize edilmesiyle hedef bakterilere bağlanarak analit tespiti gerçekleştirmektedir. Sensörün *E. coli* O157:H7'yi seçici bir şekilde ortalama 6 dakika gibi kısa bir sürede tespit edebildiği (marul örneklerinde 5.5×10^2 CFU/mL, yonca filizinde 7.8×10^1 CFU/mL ve çileklerde 8.2×10^2 CFU/mL) belirlenmiştir. Cihazın taşınabilir yapısı, 0.1 mL gibi düşük örnek hacmiyle çalışabilmesi ve kullanım kolaylığının, onu saha çalışmaları ve gıda güvenliği denetimleri için uygun bir alternatif haline getireceği ifade edilmiştir. Bir başka çalışmada ise *Salmonella Typhimurium*'un tespiti için iletken bir kopolimer olan poly [pyrrole-co-3-carboxyl-pyrrole] ve bu polimer yüzeyine kovalent olarak immobilize edilmiş *S. Typhimurium*'a özgü aptamerler (hedef moleküle bağlanabilen peptid molekülü) kullanılarak bir biyosensör geliştirilmiştir. Sensörün tespiti, aptamer

ile hedef bakteri arasındaki etkileşimin kopolimerin elektriksel özelliklerinde (iletkenlik/direnç) yarattığı değişimlerin Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ile ölçülmesine dayanmaktadır. Geliştirilen biyosensörün tespit limitinin oldukça düşük konsantrasyonlarda (10^2 - 10^8 CFU/mL) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca elma suyu örneklerinde yapılan analizlerde başarılı sonuçlar alarak geliştirilen biyosensörün gıdalara uygunluğu ortaya konulmuştur (Sheikhzadeh & ark., 2016).

Apetrei & Apetrei (2013) tarafından lahana turşusu örneklerindeki tiramin tespiti için tirozinaz enzimini fosfat katkılı polipirrol film üzerine çapraz bağlama yöntemiyle immobilize ederek bir biyosensör geliştirilmiştir. Sensör içerisinde yer alan tirozinaz enzimi, lahana turşusundaki tiramini önce hidroksilasyon reaksiyonu ile dopamine dönüştürmekte ve ardından dopamini o-dopakinona oksitlemektedir. Örnekteki tiramin konsantrasyonu, o-dopakinon türlerinin elektrotta uygulanan -0,250 V'luk düşük bir potansiyelde doğrudan elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle belirlenmiştir. Yani, o-dopakinon indirgenerek dopamine dönüşürken elektrot yüzeyinde bir elektron transferi meydana gelmektedir. Elektrot yüzeyinde ölçülen bu indirgenme akımı, lahana turşusundaki tiramin miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Bu sensörle, 5 saniyede %95'lik kararlı durum yanıtı elde edilmiş olup, bu da hızlı elektron transfer kinetiğini göstermektedir. Geliştirilen sensörün, 4 °C'de buzdolabında 8 hafta saklandıktan sonra bile %85'ten fazla akım yanıtı ile kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada ise yüksek sıcaklıklarda gıdalardaki histaminin tespiti amacıyla, çekirdeği n-dokosan, kabuğu TiO₂ ve dış tabakası elektroaktif polianilin/ZnO materyalinden oluşan faz değişimli mikrokapsüller üzerine immobilize edilmiş diamin oksidaz ihtiva eden bir biyosensör geliştirilmiştir. Elektroaktif faz değişimli mikrokapsüllerin ve biyolojik enzimin çalışma elektrodunda yenilikçi bir şekilde birleştirilmesi sayesinde biyosensör, yüksek

sıcaklık ortamlarında n-dokosan çekirdeğinin geri dönüşümlü faz geçişleri aracılığıyla termoregülasyon fonksiyonu kazanmıştır. Bu özellik sayesinde biyosensörün, geleneksel histamin biyosensörlerine göre yüksek analiz sıcaklıklarında daha iyi bir yanıt hassasiyeti ve daha düşük bir tespit sınırına sahip olduğu belirlenmiştir (Tian & ark., 2022).

German & ark. (2022), tarafından yeni bir glikoz biyosensörü geliştirmek amacıyla grafit çubuk (GR) elektrotlar dendritik altın nanoyapılar (DGN'ler) ile elektrokimyasal olarak modifiye edildikten sonra, bu elektrotun üstüne elektron aracısı fenazin metosülfat (PMS) varlığında glikoz oksidaz (GOx) enzimi immobilize edilmiştir. Bu şekilde elde edilen GOx/DGN'ler/GR elektrotları üzerinde PANI veya PPy kaplamaları elektrokimyasal olarak sentezlenmiş ve geliştirilen biyosensörün performansı, biyolojik örneklerde ve içeceklerde test edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, PPy içeren biyosensörün PANI içeren biyosensörden glikoz tespiti için 1,35 kat daha hassas ve 2,57 kat daha düşük tespit limitine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu araştırmadaki metodolojinin kullanılmasıyla biyomedikal amaçlara, gıda ve içecek kontrolüne uygun glikoz biyosensörlerinin üretimi için kullanılabileceği ifade edilmiştir.

İletken polimerlerin gıda endüstrisi ile ilişkili son gelişmeler arasında, et ve balık ürünlerindeki uçucu bozulma bileşenlerini tanımlayan, daha doğru raf ömrü tahmini ve tazelik değerlendirmesi sağlayan CP nanokompozit tabanlı elektronik burun (e-burun) cihazları bulunmaktadır (Ramezani & ark., 2025).

İletken Polimer Bazlı Optik Biyosensörler

Optik biyosensörler, gıda kaynaklı patojenler, toksik maddeler ve farklı gıda bileşenleri gibi birçok hedef analitin tespitinde gösterdikleri yüksek hassasiyet ve seçiciliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedirler. Optik biyosensörlerin çalışma prensibi,

biyolojik bir reaksiyon esnasında tanıma olayından sorumlu olan biyoreseptör ile hedef analit arasındaki etkileşimden kaynaklanan ışık sinyallerindeki değişikliklerin algılanması ve bu değişikliklerin analizine dayanmaktadır. Optik biyosensörler, hedef analitin varlığını ve konsantrasyonunu niceliksel veya niteliksel olarak ölçmek için ışığın emilim, yansıma, floresans veya kırılma gibi özelliklerini kullanmaktadır (Wang, Huang & Weng, 2023).

İletken polimerler arasında polidiasetilen, güçlü optik absorpsiyon ve floresan emisyonu sergiledikleri için optik biyosensörler için özellikle ilgi çekici bir malzemedir. Polidiasetilenin optik soğurması, konjuge bağ sistemine sahip olan polimer omurgası içindeki $\pi-\pi^*$ geçişlerini takiben gerçekleşmektedir. Polimerleşmemiş diasetilen monomerleri, görünür bölgede soğurma yapmazken polimerizasyonun ardından polidiasetilen 640 nm’de mavi olarak görünmektedir. Belirli uyaranların (patojenler, toksinler vb.) polidiasetilenin kimyasal yapısında meydana getirdikleri değişiklikler ile 540 nm’de polimer rengi maviden kırmızıya dönüşmekte ve bu renk değişikliği çıplak gözle gözlemlenebilmekte veya absorpsiyon spektroskopisi ile nicelendirilebilmektedir (Carpick & ark., 2004). Silbert & ark. (2006), bakterilerin görsel ve spektrofotometrik tespiti için polidiasetilen temelli bir optik biyosensör geliştirmişlerdir. Sensörün yapısı, agar besiyerine polidiasetilen ve fosfolipidden oluşan nano ölçekli veziküllerin eklenmesiyle meydana gelebilmektedir. Geliştirilen biyosensörün tespit mekanizması, bakteriler tarafından salgılanan membran aktif bileşenlerin, agar besiyerine ilave edilmiş fosfolipit-polidiasetilen ile etkileşimine dayanmaktadır. Bakteriler çoğalırken bulundukları ortama endotoksinler, peptidler ve toksinler gibi çeşitli membran aktif bileşenler salgılamaktadırlar. Bu membran aktif bileşenler, agar besiyerinde gömülü olan fosfolipid-polidiasetilen tabaksına nüfuz ettiğinde polidiasetilen kısmında yapısal bir değişikliğe sebep olmakta ve bu yapısal değişiklik

sonucunda polimerin rengi maviden kırmızıya dönmektedir. Çalışmada, *S. typhimurium*, *Bacillus cereus* ve *E. coli*'nin farklı suşları kullanılmış ve bakteriler agar besiyerinde koloni oluşturmada saatler öncesinde polidiasetlenin renk değiştirmesiyle tespit edilebilmiştir. Agar besiyerine çeşitli antibiyotikleri ilave ederek antibiyotik dirençlilik genlerine sahip olan bakterilerin tespitinin de mümkün olabileceği belirlenmiştir. Ayrıca geliştirilen biyosensörün gıdalarda kullanılabilirliği, ihtiva ettiği bakterilerin çoğalmasını kolaylaştırmak için 24 saat oda sıcaklığında bekletilen bir tavuk ciğeri kullanılması ile araştırılmıştır. Tavuk ciğeri 2 ila 3 saniye boyunca agar besiyerinin yüzeyine temas ettirilerek besiyeri 29 °C'de bir gece boyunca inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrasında mavi olan agar besiyerinin tamamen kırmızıya dönüştüğü tespit edilmiştir.

Thakur & ark. (2015), tarafından, bakteriyel gelişimi tespit edebilmek amacıyla PANI nanoparçacıklarını agaroz jeli üzerine ekleyerek sensör özelliğine sahip bir film üretilmiştir. Üretilen filmin bakteriyel gelişimi tespit edebilme mekanizması, çalışmada referans bakteri olarak kullanılan *E. coli* de dâhil olmak üzere tüm büyük mikroorganizma gruplarının, oksijenin varlığında veya yokluğunda glikozun parçalanması için yaygın olarak glikolitik yolu kullanarak süksinat, asetat, malat vb. gibi çeşitli asitleri yan ürün olarak açığa çıkarmasına dayanmaktadır. Asidik yan ürünler oluştuğu PANI filmi H^+ iyonlarını yapısına aldıkça zümrüt yeşili baz formundan (mavi) zümrüt yeşili tuz formuna (yeşil) doğru, gözle görülebilir belirgin bir renk değişimine uğradığı tespit edilmiş ve bu sensörün gıda maddelerinin ve içeceklerin bütünlüğünü ve tazeliğini gerçek zamanlı olarak ölçmek için karton ambalajlar gibi gerçek hayattaki uygulamalara uyarlanma potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Wang & ark. (2018), tarafından yürütülen bir başka çalışmada ise tatlı su çipurasının tazeliğini belirlemek için PANI bazlı kolorimetrik bir indikatör etiketi oluşturulmuştur. PANI sensörü hazırlanırken,

HCl ile doping işlemine tabi tutulmuş ve asidik yapıya sahip olan polimerin rengi yeşildir. Balık tazeyken PANI bazlı polimer çubuk yeşil görünmüş ve kademeli olarak bozuldukça ortama salınan toplam uçucu bazik miktarına bağlı olarak PANI indikatörünün rengi yeşilden koyu maviye doğru değiştiği gözlemlenmiştir. Bozulma sürecinde salınan uçucu bazik bileşenler, PANI ile temas ettikçe polimer üzerindeki H^+ iyonlarını çekerek kimyasal yapıda değişikliklere sebep olmaktadır. PANI'nın kimyasal yapısında meydana gelen bu değişiklikler neticesinde optik soğurma özellikleri değişmekte ve renk değişimi meydana gelmektedir.

Ding & ark. (2011), sudaki bakır (Cu^{2+}) iyonlarını çıplak gözle ve ultra hassas bir şekilde tespit edebilmek amacıyla PANI ve poliamid-6 karışımından oluşan ve nanolif/ağ (NFN) yapısına sahip bir optik biyosensör geliştirmişlerdir. Geliştirilen biyosensörün Cu^{2+} iyonlarına maruz kaldığında renginin beyazdan maviye dönüştüğü ve 1 ppb (milyarda bir) kadar düşük Cu^{2+} iyonlarını tespit edebildiği belirlenmiştir. Başlangıçta beyaz renkte olan biyosensör, Cu^{2+} iyonlarının PANI ile girdiği kimyasal tepkimeler ile renk değiştirmektedir. Sensör, Cu^{2+} iyonlarını ihitva eden çözeltiye daldırıldığında, Cu^{2+} iyonları PANI zincirindeki benzenoid segmentlerini okside etmektedir. Bu oksidasyon sürecinde, biyosensör yapısında doğal haliyle beyaz renge sahip olan PANI-lökoemeraldin baz (PANI-LB) formu, mavi renkli PANI-emeraldin baz (PANI-EB) formuna dönüşmektedir. Bu şekilde oluşan PANI-EB formu, protonasyon dopingi ve Cu^{2+} kompleksleşme dopingi olarak isimlendirilen iki farklı doping reaksiyonuna girmektedir. Protonasyon dopingi, Cu^{2+} iyonlarının kısmi hidrolizi ile meydana gelen H^+ iyonlarının, PANI-EB omurgasında bulunan imin azot atomlarını protonlamasıyla radikal katyonlarının oluşmasıdır. Cu^{2+} kompleksleşme dopingi esnasında ya PANI-EB ile Cu^{2+} iyonları arasında doğrudan elektron transferi olmadan Lewis asidi dopingine benzer psödo-protonasyon (gerçek anlamda protona alınmadan,

elektronik ve yapısal durumlarında protonlanmış gibi değişiklik oluşması) yapar ya da Cu^{2+} önce PANI-EB omurgasında bulunan amin azotlarını okside eder. Daha sonra indirgenen Cu^+ iyonları, zincirdeki imin grupları tarafından okside edilerek Cu^{2+} iyonuna dönüşür ve radikal segmentler oluşur. Bu reaksiyonlar sonucunda polimerin rengi beyazdan maviye dönüşmektedir.

Sonuç

Gıda endüstrisinde iletken polimerler, birçok soruna çözüm kolaylığı sağlamaktadır. Gıda ambalajlarında, iletken polimerler nanoparçacıklarla birleştirildiğinde antimikrobiyal etki göstererek gıda maddelerinin raf ömrünü uzatmaktadır. Ayrıca, biyolojik olarak parçalanabilir malzemeler ve iletken polimerlerin birleştirilmesi ile bu malzemelerin nem ve oksijen geçirgenliği gibi özellikleri iyileştirilerek gıda ürünlerinin uzun süreli muhafazasını sağlanmaktadır. Bazı iletken polimerler, gıdaların bozulma süresince ortama yayılan belirli uyarınlar ile temas ettiğinde renk değiştirme özelliklerine sahiptir ve bu özellikleri ile ambalaj içerisindeki gıdanın tazelik durumu hakkında bilgi edinilmesine olanak tanımaktadır. İletken polimerler, elektrik ve optik özellikleri sayesinde biyosensör uygulamaları için de mükemmel bir platform olarak kullanılmaktadır. Gıda kaynaklı patojenlerin, toksik maddelerin, çeşitli gıda bileşenlerinin ve gıdanın tazelik durumunun tespitinde iletken polimer temelli biyosensörlerin kullanılması ile geleneksel analiz yöntemlerinin yüksek maliyet, uzun analiz süresi, büyük hacimleriyle yer kaplama ve iş gücü gereksinimi gibi olumsuzluklarının önüne geçilmektedir. Sonuç olarak gıda endüstrisi için iletken polimerler, gıda kalitesinin korunması, gıda güvenliği ve gıda analizlerine sağladığı faydalar ile yenilikçi bir alan olup, gıda endüstrisine giderek daha fazla entegre olacağı öngörülmektedir

Kaynakça

Apetrei, I. M., & Apetrei, C. (2013). Amperometric biosensor based on polypyrrole and tyrosinase for the detection of tyramine in food samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 40-46. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.064>

Arora, K., Prabhakar, N., Chand, S., & Malhotra, B. D. (2007). Immobilization of single stranded DNA probe onto polypyrrole-polyvinyl sulfonate for application to DNA hybridization biosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126(2), 655-663. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.04.029>

Arshak, K., Velusamy, V., Korostynska, O., Oliwa-Stasiak, K., & Adley, C. (2009). Conducting polymers and their applications to biosensors: emphasizing on foodborne pathogen detection. *IEEE Sensors journal*, 9(12), 1942-1951. DOI: [10.1109/JSEN.2009.2032052](https://doi.org/10.1109/JSEN.2009.2032052)

Arvanitoyannis, I. S., & Bosnea, L. A. (2001). Recycling of polymeric materials used for food packaging: current status and perspectives. *Food Reviews International*, 17(3), 291-346. <https://doi.org/10.1081/FRI-100104703>

Awuzie, C. I. (2017). Conducting polymers. *Materials Today: Proceedings*, 4(4), 5721-5726. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.036>

Bideau, B., Bras, J., Adoui, N., Loranger, E., & Daneault, C. (2017). Polypyrrole/nanocellulose composite for food preservation: barrier and antioxidant characterization. *Food packaging and shelf life*, 12, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.01.007>

Bideau, B., Loranger, E., & Daneault, C. (2018). Nanocellulose-polypyrrole-coated paperboard for food packaging application. *Progress in Organic Coatings*, 123, 128-133. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.07.003>

Carpick, R. W., Sasaki, D. Y., Marcus, M. S., Eriksson, M. A., & Burns, A. R. (2004). Polydiacetylene films: a review of recent investigations into chromogenic transitions and nanomechanical properties. *Journal of Physics: condensed matter*, 16(23), R679-R697. DOI:10.1088/0953-8984/16/23/R01

Chakraborty, A., Tibarewala, D. N., & Barui, A. (2019). Impedance-based biosensors. In *Bioelectronics and medical devices* (pp. 97-122). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102420-1.00005-4>

Cheng, J., Gao, R., Zhu, Y., & Lin, Q. (2024). Applications of biodegradable materials in food packaging: A review. *Alexandria Engineering Journal*, 91, 70-83. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2024.01.080>

De Crombrughe, A., Yunus, S., & Bertrand, P. (2008). Grafting and characterization of protein on polyaniline surface for biosensor applications. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 40(3-4), 404-407. <https://doi.org/10.1002/sia.2792>

Dube, A., Malode, S. J., Alodhayb, A. N., Mondal, K., & Shetti, N. P. (2025). Conducting polymer-based electrochemical sensors: Progress, challenges, and future perspectives. *Talanta open*, 11, 100395. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2024.100395>

El Guerraf, A., Jadi, S. B., Ziani, I., Dalli, M., Sher, F., Bazzaoui, M., & Bazzaoui, E. A. (2022). Multifunctional smart conducting polymers–silver nanocomposites-modified biocellulose

fibers for innovative food packaging applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(11), 4540-4553.

El Guerraf, A., Ziani, I., Ben Jadi, S., El Bachiri, A., Bazzaoui, M., Bazzaoui, E. A., & Sher, F. (2024). Smart conducting polymer innovations for sustainable and safe food packaging technologies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 23(6), e70045. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.70045>

Faour-Klingbeil, D., & CD Todd, E. (2020). Prevention and control of foodborne diseases in Middle-East North African countries: Review of national control systems. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(1), 70. <https://doi.org/10.3390/ijerph17010070>

Gao, Q., Lei, M., Zhou, K., Liu, X., Wang, S., & Li, H. (2020). Preparation of a microfibrillated cellulose/chitosan/polypyrrole film for Active Food Packaging. *Progress in Organic Coatings*, 149, 105907. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105907>

German, N., Popov, A., Ramanavicius, A., & Ramanaviciene, A. (2022). Development and practical application of glucose biosensor based on dendritic gold nanostructures modified by conducting polymers. *Biosensors*, 12(8), 641. <https://doi.org/10.3390/bios12080641>

Ghosh, S., Sarker, D., & Misra, T. N. (1998). Development of an amperometric enzyme electrode biosensor for fish freshness detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 53(1-2), 58-62. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00285-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00285-8)

Huang, K., & Wang, Y. (2022). Recent applications of regenerated cellulose films and hydrogels in food packaging. *Current opinion in food science*, 43, 7-17. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2021.09.003>

Jabeen, N., Majid, I., & Nayik, G. A. (2015). Bioplastics and food packaging: A review. *Cogent food & agriculture*, 1(1), 1117749. <https://doi.org/10.1080/23311932.2015.1117749>

Kabiraz, M. P., Majumdar, P. R., Mahmud, M. C., Bhowmik, S., & Ali, A. (2023). Conventional and advanced detection techniques of foodborne pathogens: A comprehensive review. *Heliyon*, 9(4).

DOI: [10.1016/j.heliyon.2023.e15482](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15482) External Link

Liu, X., Wang, Y., Zhu, L., Tang, Y., Gao, X., Tang, L., ... & Li, J. (2020). Dual-mode smart packaging based on tetraphenylethylene-functionalized polyaniline sensing label for monitoring the freshness of fish. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 323, 128694. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128694>

MacDiarmid, A. G. (2001). "Synthetic metals": a novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14), 2581-2590. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14%3C2581::AID-ANIE2581%3E3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14%3C2581::AID-ANIE2581%3E3.0.CO;2-2)

Malhotra, B. D., Chaubey, A., & Singh, S. P. (2006). Prospects of conducting polymers in biosensors. *Analytica chimica acta*, 578(1), 59-74. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.055>

Maruthapandi, M., Nagvenkar, A. P., Perelshtein, I., & Gedanken, A. (2019). Carbon-dot initiated synthesis of polypyrrole and polypyrrole@ CuO micro/nanoparticles with enhanced antibacterial activity. *ACS Applied Polymer Materials*, 1(5), 1181-1186. DOI: [10.1021/acsapm.9b00194](https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00194).

Maruthapandi, M., Saravanan, A., Gupta, A., Luong, J. H., & Gedanken, A. (2022). Antimicrobial activities of conducting polymers and their composites. *Macromol*, 2(1), 78-99. <https://doi.org/10.3390/macromol2010005>

Minett, A. I., Barisci, J. N., & Wallace, G. G. (2003). Coupling conducting polymers and mediated electrochemical responses for the detection of *Listeria*. *Analytica chimica acta*, 475(1-2), 37-45. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01033-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01033-4)

Mirza Alizadeh, A., Masoomian, M., Shakooie, M., Zabihzadeh Khajavi, M., & Farhoodi, M. (2021). Trends and applications of intelligent packaging in dairy products: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 62(2), 383-397. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1817847>

Muhammad-Tahir, Z., & Alocilja, E. C. (2004). A disposable biosensor for pathogen detection in fresh produce samples. *Biosystems Engineering*, 88(2), 145-151. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2004.03.005>

Nami, M., Taheri, M., Deen, I. A., Packirisamy, M., & Deen, M. J. (2024). Nanomaterials in chemiresistive and potentiometric gas sensors for intelligent food packaging. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 174, 117664. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117664>

Nautiyal, A., Ren, M. Q. T., Huang, T. S., Zhang, X., Cook, J., Bozack, M. J., & Farag, R. (2018). High-performance engineered conducting polymer film towards antimicrobial/anticorrosion applications. *Engineered Science*, 4(29), 70-78. DOI: [10.30919/es8d776](https://doi.org/10.30919/es8d776)

Pradeep, H., Bindu, M., Suresh, S., Thadathil, A., & Periyat, P. (2022). Recent trends and advances in polyindole-based nanocomposites as potential antimicrobial agents: A mini review. *RSC advances*, 12(13), 8211-8227. DOI: [10.1039/D1RA09317G](https://doi.org/10.1039/D1RA09317G)

Ramezani, G., Assadpour, E., Zhang, W., & Jafari, S. M. (2025). Carbon nanomaterial-based sensors for smart packaging of

food products. *Industrial Crops and Products*, 232, 121315.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2025.121315>

Ravichandran, R., Sundarrajan, S., Venugopal, J. R., Mukherjee, S., & Ramakrishna, S. (2010). Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *Journal of the Royal Society Interface*, 7(suppl_5), S559-S579. <https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0120.focus>

Reis, L. M., Duarte, L. F., Souza, A. G., Garcia, E. M., Melo, J. O. F., Taroco, C. G., & Taroco, H. A. (2018). Electrochemical corrosion study in tinplate can of green corn. *Integr Food Nutr Metab*, 5(5), 1-5.

Sheikhzadeh, E., Chamsaz, M., Turner, A. P. F., Jager, E. W. H., & Beni, V. (2016). Label-free impedimetric biosensor for Salmonella Typhimurium detection based on poly [pyrrole-co-3-carboxyl-pyrrole] copolymer supported aptamer. *Biosensors and bioelectronics*, 80, 194-200.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.01.057>

Shoeb, M., Mobin, M., Rauf, M. A., Owais, M., & Naqvi, A. H. (2018). In vitro and in vivo antimicrobial evaluation of graphene–polyindole (gr@ pin) nanocomposite against methicillin-resistant staphylococcus aureus pathogen. *ACS omega*, 3(8), 9431-9440. DOI: [10.1021/acsomega.8b00326](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00326).

Silbert, L., Ben Shlush, I., Israel, E., Porgador, A., Kolusheva, S., & Jelinek, R. (2006). Rapid chromatic detection of bacteria by use of a new biomimetic polymer sensor. *Applied and environmental microbiology*, 72(11), 7339-7344.
<https://doi.org/10.1128/AEM.01324-06>

Steinhauserova, I., & Borilova, G. (2015). New trends towards more effective food safety control. *Procedia Food Science*, 5, 274-277. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2015.09.078>

Thakur, B., Amarnath, C. A., Mangoli, S. H., & Sawant, S. N. (2015). Polyaniline nanoparticle based colorimetric sensor for monitoring bacterial growth. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 262-268. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.045>

Tian, X., Liu, H., Liu, H., & Wang, X. (2022). Immobilizing diamine oxidase on electroactive phase-change microcapsules to construct thermoregulatory smart biosensor for enhancing detection of histamine in foods. *Food Chemistry*, 397, 133759. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133759>

Tully, E., Higson, S. P., & O’Kennedy, R. (2008). The development of a ‘labelless’ immunosensor for the detection of *Listeria monocytogenes* cell surface protein, Internalin B. *Biosensors and bioelectronics*, 23(6), 906-912. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.09.011>

Wang, B., Huang, D., & Weng, Z. (2023). Recent advances in polymer-based biosensors for food safety detection. *Polymers*, 15(15), 3253. <https://doi.org/10.3390/polym15153253>

Wang, W., Li, M., Li, H., Liu, X., Guo, T., Zhang, G., & Xiong, Y. (2018). A renewable intelligent colorimetric indicator based on polyaniline for detecting freshness of tilapia. *Packaging Technology and Science*, 31(3), 133-140. <https://doi.org/10.1002/pts.2358>

Weng, X., & Neethirajan, S. (2017). Ensuring food safety: Quality monitoring using microfluidics. *Trends in Food Science & Technology*, 65, 10-22. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.04.015>

BÖLÜM 3

TEREYAĞI MATRİKSİNDE LİPOLİTİK VE OKSİDATİF DEĞİŞİMLER: SERBEST YAĞ ASİTLERİ, MİNÖR BİLEŞENLER VE KALİTE PARAMETRELERİ

EMEL YÜCEL¹
BURHAN SAYIN²
ŞEYMA TEKİN³

Giriş

Tereyağı, yüksek yağ içeriği, benzersiz emülsiyon yapısı ve duyuusal özellikleriyle süt ürünleri teknolojisinin en karmaşık ve en lezzetli ürünlerinden biri olarak görülmektedir (Walstra ve ark., 2005). Tereyağı bir anlamda yağ içinde su emülsiyonuna dönüşen fiziksel bir sistemdir; bu dönüşüm su fazının kesilmesi, yağ globüllerinin koagüle olması ve bir yağ matriksi içinde küçük su damlacıklarının hapsolmesiyle gerçekleşmektedir (El-Bakry ve Mehta, 2024). Bu benzersiz mikro yapı, tereyağına karakteristik tekstürünü ve duyuusal algısını kazandırırken aynı zamanda oksidatif ve hidrolitik bozulma mekanizmalarına karşı farklı duyarlılıkları da belirlemektedir.

¹ Dr, Kaanlar Gıda Sanayi Tic. A.Ş., Ar-ge, Orcid: 0000-0002-6750-4030, e-mail: emel.yucel@kaanlar.com.tr

² Gıda Mühendisi, Kaanlar Gıda Sanayi Tic. A.Ş., Proses ve Ar-ge, Orcid: 0009-0003-1742-0052, e-mail: burhan.sayin@kaanlar.com.tr

³ Gıda Mühendisi, Kaanlar Gıda Sanayi Tic. A.Ş., Kalite, Orcid: 0009-0002-1802-6578, e-mail: seyma.altin@kaanlar.com.tr

Tüketici algısında tereyağı kalite ve aroma profili, yalnızca besin değeri bakımından değil aynı zamanda duyuşsal olarak kabul edilebilirliğı ağıısından da büyük öneme sahiptir (Drake, 2007). Tereyağıının aroma profili, kısa ve orta zincirli yağ asitleri, ketonlar ve laktonlar gibi uçucu bileşenlerin dengeli bir karışımıdır; bu uçucu bileşiklerin konsantrasyonu çok düşük seviyelerde iken “aroma” olarak algılanırken, belirli eşik değeriilerin üzerine çıkmaları durumunda “kusur” olarak değeriendirilirler. Örneğinin bütirik asit düşük düzeylerde hoş, tereyağıımsı bir aroma sağlarken, yüksek düzeylerde acı ve pişmiş aromalar gibi istenmeyen duyuşsal etkiler ortaya çıkarmaktadır (Fox ve ark., 2015).

Geviş getiren hayvanların süt yağı, sahip olduğı kapsamlı yağ asidi yelpazeşiiyle diğeri memelilerden belirgin şekilde ayrılmaktadır. Bu biyokimyasal çeşitlilik, yemle alınan doymamış yağ asitlerinin işkembedeki biyohidrojenasyon süreci ve meme bezlerinde değeriçekleşen *de novo* sentez mekanizmasının ortak bir ürünüdür. Yağ asidi profilinin yaklaşık %40-60’ını oluşturan uzun zincirli (başlıca C18) yağ asitleri doğrudan diyetten sağlanırken; C4-C14 arası kısa ve orta zincirliiler meme bezinde sentezlenmekte, C16 (palmitik asit) ise her iki kaynaktan da köken almaktadır (Fox ve McSweeney, 1995).

Sütün en değerişken bileşeni olan süt yağı, rasyon kompozisyonuna karşı oldukça duyarlıdır. Yüksek oranda kolay fermente edilebilir karbonhidrat (nişasta) ve doymamış yağ içeren rasyonlar süt yağı konsantrasyonunu düşürürken, rumen-inert (korunmuş) yağ takviyeleri bu oranı artırabilmektedir. Ruminantlarda diyet değerişikliğinin yağ asidi kompozisyonu üzerindeki etkisi tek midelilere kıyasla daha sınırlı olsa da, rasyona yağ ilavesiiyle özellikle C12-C16 grubu ve oleik asit (C18:1) oranlarında değerişimler görülebilir. Bu sayede, elde edilecek tereyağıının işlenebilirlik özellikleri ve dokusu üzerinde düzenlemeler yapmak mümkündür. Geviş getiren hayvanların

sütünde yağ asitlerinin şekillenmesine katkıda bulunan iki ana süreç, meme bezinde lipogenez ve rumende lipid metabolizmasıdır. Yağ asitleri arasında, 4:0 ila 12:0, neredeyse tüm 14:0 ve 16:0'ın yaklaşık yarısı, meme bezinde de novo sentezden kaynaklanır. De novo sentez, karbonhidratların rumen fermentasyonu yoluyla üretilen asetat ve bütiratı öncül olarak kullanır ve asetil-CoA karboksilaz ve yağ asidi sentazı anahtar enzimler olarak içerir. 16:0'ın geri kalanı ve tüm uzun zincirli yağ asitleri, dolaşımdaki lipoproteinlerin meme bezi tarafından alınmasından ve lipidlerin sindirimsel emiliminden ve vücut yağının mobilizasyonundan kaynaklanan esterleşmemiş yağ asitlerinden kaynaklanır (Cozma ve ark. 2013).

Süt ürünleri, katı fazlar, sıvılar, koloidal fazlar, süspansiyonlar, jel fazları, emülsiyonlar, köpükler ve gaz kabarcıkları içeren heterojen faz bileşenlerinin çeşitli kombinasyonları ile karakterize edilen karmaşık gıda matrisleri sergilemektedir. Bu fazlardan havaya salınan uçucu aroma molekülleri, insanların algıladığı eşsiz aromaya katkıda bulunmaktadır. Duyusal analiz deneyleri, tüketiciler tarafından deneyimlenen istenen aroma profilinden sorumlu olan temel koku aktif bileşiklerini ayırt edebilir ve nicelendirilebilmektedir (Spence, 2021).

Tablo 1. Tereyağının bileşimi

Bileşimi	Bileşim Oranları (%)
Yağ	82,5
Protein	0,4
Kuru Madde	84,0
Karbonhidrat	0,8
Kül	0,2
SH	4,4

Tereyağının kimyasal ve fiziksel stabilitesi, yağ globüllerinin iç yapısı ve yüzey bileşenleri tarafından belirlenmektedir. Özellikle süt yağı globül membranı (MFGM), trigliserit çekirdeğini çevreleyen kompleks bir biyolojik membran yapısıdır ve bu membranın bütünlüğü, lipolitik bozulma ürünlerinin oluşumunu doğrudan sınırlamaktadır. MFGM'nin bozulması sonucu trigliseritlere lipaz erişimi artmakta ve bu durum hidrolitik ransidite olarak tanımlanan süreçle birlikte serbest yağ asitlerinin (SYA) oluşmasına zemin hazırlamaktadır.

Bu bölümün amacı, tereyağı matriksinin fizikokimyasal yapısının temel bileşenlerini, aroma gelişimi ve bozulma mekanizmalarının ayrıntılarını ortaya koymak ve kalite bozulmasının moleküler düzeyde nasıl gerçekleştiğini açıklamaktır. Özellikle üzerine eğileceğimiz başlıklar arasında trigliseritlerin yapısal özellikleri, MFGM'nin korunmasının önemi, lipolitik ve oksidatif bozulma süreçleri ve bunların duyusal kalite parametreleriyle ilişkisi bulunmaktadır.

SÜT YAĞININ YAPISI VE KORUYUCU KALKAN: MFGM

Süt yağı, karmaşık bir lipid matriksi olarak büyük oranda trigliseritlerden oluşmaktadır; bu yapı üç yağ asidinin bir gliserol molekülüne esterleşmesiyle meydana gelmekte ve bunun sonucunda fizikokimyasal stabilite ile duyusal kalite özellikleri belirlenmektedir (Bourlieu ve Michalski 2015). Trigliseritler kısa, orta ve uzun zincirli yağ asitlerinin farklı kombinasyonlarından meydana gelmekte ve özellikle kısa zincirli yağ asitlerinin yüksek oranı tereyağı gibi ürünlerde aroma ve bozulmaya karşı duyarlılık bakımından değerlendirildiğinde belirleyici olmaktadır (Lopez, 2020). Süt yağındaki yağ asidi kompozisyonu, doymuş yağ asitleri (özellikle kaprilik, kaprik, kaproik) ile beraber monounsaturat ve polisaturat bileşenlerin benzersiz bir karışımını içermekte; bu kompozisyon yağın erime profili, kristal yapısı ve oksidatif

kararlılığı üzerinde doğrudan etkili olmaktadır (Moatsou ve Moschopoulou, 2014).

Trigliserit çekirdeği kendi başına tüm bu fonksiyonel rolleri üstlenmemektedir. Sütün yağ globülleri, yağ fazını çevreleyen özel bir biyolojik membran olan süt yağı globül membranı ile sarılıdır (Capuano ve Janssen, 2021). MFGM, fosfolipitler, steroller, glikolipidler ve özgün proteinlerin oluşturduğu çok katmanlı bir yapıdır. Bu organik membran trigliserit çekirdeğini çevresel streslerden koruyan bir bariyer olarak işlev görmektedir (Tai, Golding ve ark., 2023). MFGM'nin moleküler kompozisyonu içerisinde yer alan fosfolipitler başta fosfatidilkolin, fosfatidiletanolamin ve sfingomiyelin gibi bileşenler membranın yüzey gerilimini ve lipid stabilitesini artırırken, membrana özgü proteinler (örneğin butyrophilin veya xanthine oxidase) membranın yüzeyel yapısal bütünlüğünü desteklemektedir (Anto, Warykas ve ark., 2020).

MFGM'nin koruyucu rolü esas olarak iki ana mekanizma üzerinden gerçekleştirilir: birincisi, trigliseritlere doğrudan erişimi engellemesi ve dolayısıyla hidrolitik enzimler olan lipazların etki spektrumunu sınırlamasıdır (Lopez, Cauty ve ark., 2015). Lipazlar trigliseritlere eriştiğinde ester bağlarını hidrolize ederek serbest yağ asitlerini açığa çıkarır; bu da hidrolitik ransidite olarak bilinen bozulma sürecini tetikler ve duysal kalite kaybına neden olur (Deeth, 2006). İkincisi, membran bileşenleri oksidatif stresle etkileşime girerek lipid peroksidasyonunu yavaşlatmakta; özellikle fosfolipit baş grupları ve membranda yer alan antioksidan enzimler, serbest radikal oluşumunu sınırlamaktadır (Sharma, Kaushik ve ark., 2025).

Güncel çalışmalar, MFGM'nin sadece pasif bir bariyer olmadığını, aynı zamanda membran yapısının dinamik olarak lipid bozulma süreçlerini düzenlediğini de göstermektedir. Lopez ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada MFGM'nin fizikokimyasal

bütünlüğünün korunmasının trigliseritlerin oksidatif bozulma hızını önemli ölçüde azalttığı gösterilmiştir (Lopez, Cauty ve ark. 2017). Benzer şekilde, membranın yüzey proteinlerinin lipaz bağlanmasını inhibe edebileceği ve böylece lipolitik bozulmayı yavaşlatabileceği rapor edilmiştir (Lopez ve ark., 2015). Bu sonuçlar MFGM'nin hem lipid bozulmasını hem de yağ globül stabilitesini etkileyen mekanik ve moleküler bir koruyucu kalkan görevi gördüğünü desteklemektedir.

MFGM'nin bütünlüğü çeşitli fiziko-kimyasal işlem adımlarından etkilenmektedir. Homojenizasyon ve yüksek basınçlı pompaj gibi işlemler, yağ globüllerinin yüzey alanını artırırken aynı zamanda MFGM'nin yapısal bütünlüğünü bozabilmektedir (Truong, Palmer ve ark., 2015). Bu bozunum, membranın doğal antiprotein kaplamasını zayıflatarak lipolitik enzimlerin trigliseritlere daha kolay erişmesini sağlamakta ve bu koşullar altında hidrolitik ransidite hızlanmaktadır (Truong, Palmer ve ark., 2015). Pastörizasyon gibi ısı işlemler ise lipolitik enzimleri kısmen denatüre ederken, aynı zamanda MFGM proteinleri üzerinde konformasyonel değişiklikler oluşturabilmekte; bu dengelenmiş etki kombinasyonu, ürün stabilitesi üzerinde karmaşık sonuçlara yol açmaktadır (Price, Fei ve ark., 2020).

Sonuç olarak, süt yağı globül membranı (MFGM), trigliserit çekirdeğini çevreleyen ve biyokimyasal olarak zengin bir yapıdır. Bu yapı yağın bozulma süreçlerini engelleyen kritik bir bariyer fonksiyonu görmektedir (Yao, Ranadheera ve ark., 2024). MFGM'nin yapısal bütünlüğü bozulmadığı sürece trigliseritlere lipaz ve oksijen gibi bozucu faktörlerin erişimi sınırlanır. Bu durum ürün kalitesinin korunmasına yardımcı olmaktadır (Singh, 2006). Bu nedenlerle MFGM, tereyağı ve benzeri süt ürünlerinin stabilitesini belirleyen temel moleküler unsurlardan biri olarak görülmektedir.

SERBEST YAĞ ASİTLERİNİN (SYA) OLUŞUM MEKANİZMALARI

Lipoliz, süt ve süt ürünlerinde trigliseritlerin ester bağlarının enzimatik hidrolizi sonucu serbest yağ asitleri (SYA) ve gliserol oluşumu ile karakterize edilen biyokimyasal bir süreçtir. Tereyağında hidrolitik ransiditenin temel mekanizmasını oluşturmaktadır (Deeth, 2020). Hidrolitik ransidite, özellikle su fazının mevcut olduğu sistemlerde lipaz enzimlerinin trigliseritlere erişmesiyle başlamakta ve bu süreç duyusal kusurların ortaya çıkmasına yol açan kısa zincirli yağ asitlerinin birikimiyle sonuçlanmaktadır (Walstra ve ark., 2005). Tereyağı matriksinde su damlacıkları dağılmış halde bulunduğundan, lipazların aktif kalabildiği mikro bölgeler oluşabilmekte ve bu durum lokal lipolitik reaksiyonları mümkün kılmaktadır (Mattice, Wright ve ark., 2020).

Trigliserit hidrolizi genellikle sn-1 ve sn-3 pozisyonlarından başlamakta ve bu bölgesel özgüllük oluşan yağ asidi profilini belirlemektedir. Büyük ölçüde bütirik (C4:0), kaproik (C6:0) ve kaprilik (C8:0) gibi kısa zincirli yağ asitlerinin açığa çıkması düşük eşik değerleri nedeniyle duyusal açıdan hızlı fark edilir değişimlere neden olmaktadır. Bu nedenle SYA oluşumu yalnızca kimyasal bir reaksiyon değil, aynı zamanda kalite parametrelerini doğrudan etkileyen kritik bir olaydır (Drake, Miracle ve ark., 2014).

A. Endojen Enzimler (Doğal Lipazlar)

Sütte doğal olarak bulunan başlıca lipolitik enzim Lipoprotein Lipaz (LPL)'dir ve söz konusu enzim meme bezinde sentezlenerek süt serum fazına geçmektedir. LPL normal koşullarda yağ globüllerinin yüzeyini çevreleyen MFGM tarafından trigliserit çekirdeğinden ayrılmış durumdadır. Bu nedenle çiğ sütte spontan şekilde ilerleyen lipoliz sınırlıdır (Lopez, 2011). Ancak MFGM bütünlüğünün bozulduğu durumlarda LPL trigliserit substratına

erişebilir ve hidrolitik reaksiyon başlatabilir (Bourlieu ve Michalski, 2015).

LPL'nin aktivitesi fiziksel stres faktörlerinden güçlü biçimde etkilenmekte ve özellikle çalkalama, köpürme gibi mekanik etkiler membran hasarını artırarak lipolitik aktiviteyi yükseltmektedir. Sütün tanklarda taşınması sırasında oluşan türbülans ve kavitasyon etkileri, yağ globüllerinin yüzey alanını artırarak LPL'nin substrat temasını kolaylaştırmaktadır (Tobin, Heffernan ve ark., 2015). Soğuk depolama sırasında uzun süreli mekanik etki, "indüklenmiş lipoliz" olarak tanımlanan bir duruma yol açabilir ve SYA seviyelerinde artış gözlemlenmektedir (Lu, Langton ve ark., 2019).

LPL aktivitesi sıcaklığa duyarlıdır ve optimum aktivite genellikle 30–37 °C aralığında görülmekte; ancak enzim düşük sıcaklıklarda da tamamen inaktive olmamaktadır. Bu durum soğuk zincir koşullarında dahi belirli düzeyde lipolitik aktivitenin devam edebileceğini göstermektedir. Bununla birlikte LPL, pastörizasyon sıcaklıklarında büyük oranda inaktive olmakta ve bu nedenle uygun ısı işlem lipoliz kontrolünde kritik bir rol oynamaktadır (Lu, Langton ve ark., 2019).

B. Mikrobiyal (Ekzojen) Enzimler

Çiğ sütte lipolizin en önemli dış kaynaklı nedeni psikrotrofik bakteriler tarafından üretilen lipazlardır. *Pseudomonas* spp., düşük sıcaklıklarda çoğalabilme yetenekleri nedeniyle soğuk depolanan sütlerde baskın flora haline gelebilmektedir. Bu bakterilerin ürettiği lipazlar genellikle ısıya dayanıklıdır ve pastörizasyon sonrasında dahi aktivitelerini kısmen sürdürebilmektedir (Machado, Bagliniere ve ark., 2017).

Psikrotrofik lipazlar geniş substrat özgüllüğüne sahiptir ve trigliseritleri hem kısa hem uzun zincirli yağ asitlerine kadar hidrolize edebilmektedir. Bu enzimlerin termostabil karakteri nedeniyle, çiğ sütte başlangıçta düşük olan bakteri yükü bile uzun

sürelî soğuk depolamada yüksek enzim konsantrasyonlarına ulaşabilmektedir. Soğuk zincirin kırılması, bakteri çoğalmasını hızlandırarak hem hücre sayısını hem de lipaz üretimini artırmakta ve bu durum ileri aşamalarda ciddi hidrolitik ransiditeye yol açabilmektedir (Ranieri, Huck ve ark., 2009).

Mikrobiyal lipazların özellikle tereyağı üretiminde sorun oluşturmalarının nedeni, kremada yoğunlaşmaları ve yağ fazında daha yüksek aktivite göstermeleridir. Kremanın depolanma süresi uzadıkça ve bakteri yükü arttıkça, pastörizasyon sonrası dahi SYA oluşumunun devam ettiği rapor edilmiştir. Bu nedenle çiğ süt kalitesi ve hijyen koşulları, tereyağı stabilitesinin belirleyici unsurlarındandır (Fox, Uniacke-Lowe ve ark., 2015).

C. İşlem Basamaklarının Etkisi

Pastörizasyon

Pastörizasyon uygulaması, süt ve krema içerisindeki LPL'yi büyük ölçüde inaktive etmekte ve böylece endojen lipolizin kontrolünde temel bir bariyer oluşturmaktadır. Bazı mikrobiyal lipazlar yüksek sıcaklıkta kısa süreli (HTST) işlemlere direnç gösterebilmektedir. Bu nedenle pastörizasyon lipolizi tamamen ortadan kaldırmaz, yalnızca enzimatik yükü azaltmaktadır (Deeth ve Lewis, 2017).

Isıl işlem aynı zamanda MFGM proteinlerinde denatürasyona neden olabilmekte ve bu durum membran yapısının yeniden düzenlenmesine yol açabilmektedir. Bu yapısal değişimler bazı durumlarda globül stabilitesini artırırken, bazı durumlarda ise lipaz erişimini kolaylaştırabilmektedir (Singh, 2006).

Yayık (Churning) İşlemi

Tereyağı üretiminde yayık işlemi, yağ globüllerinin mekanik çarpışma ve koalesans yoluyla bir araya gelmesini sağlayarak faz dönüşümünü başlatmaktadır. Bu işlem sırasında MFGM'nin önemli

bir kısmı fiziksel olarak parçalanır ve serum fazına geçmektedir. Membran bütünlüğünün bozulması, kalan trigliserit çekirdeğinin lipazlara karşı daha savunmasız hale gelmesine neden olabilmektedir (Bourlieu ve Michalski, 2015).

Yayık işlemleri sonrası tereyağının yıkanması, serum fazında bulunan lipaz ve mikroorganizma kalıntılarını uzaklaştırarak lipolitik aktiviteyi azaltabilmektedir. Ancak yetersiz yıkama veya hijyen eksikliği durumunda su fazında kalan enzimler lokal lipolize neden olabilmektedir (Fox, Uniacke-Lowe ve ark., 2015).

SERBEST YAĞ ASİTLERİ VE KARAKTERİSTİKLERİ

Lipoliz sonucunda trigliseritlerin hidroliziyle açığa çıkan serbest yağ asitleri (SYA), tereyağında duyu kaliteyi belirleyen en kritik kimyasal bileşenler arasındadır. SYA'lar zincir uzunluklarına bağlı olarak farklı uçuculuk, çözünürlük ve duyu eşik özellikleri göstermektedir. Bu gibi sebeplerden dolayı kalite değerlendirmesinde ayrı ayrı ele alınmaları gerekmektedir. Özellikle kısa zincirli yağ asitleri düşük molekül ağırlıkları ve yüksek uçuculukları nedeniyle aroma algısında baskın rol oynamaktadır (Drake, 2007).

Kısa Zincirli Yağ Asitleri (C4–C10)

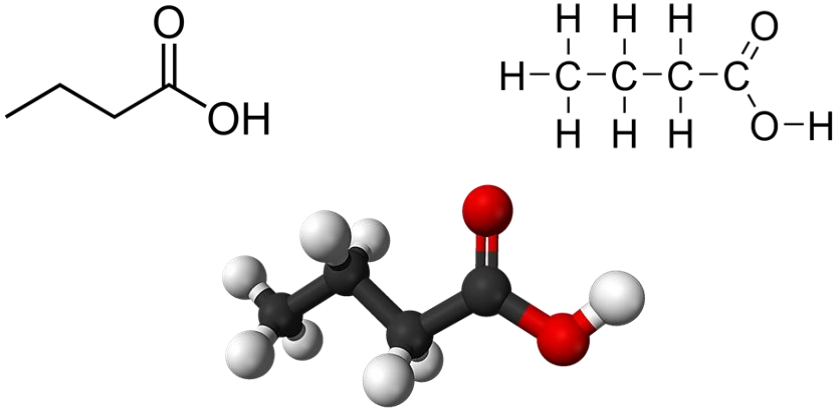
Süt yağının karakteristik özelliklerinden biri, diğer hayvansal yağlara kıyasla yüksek oranda kısa ve orta zincirli yağ asitleri içermesidir. Bu yağ asitleri lipoliz sırasında hızla serbest hale geçer ve düşük duyu eşik değerleri nedeniyle küçük konsantrasyon artışlarında dahi algılanabilmektedir (Noronha, Cronin ve ark., 2008).

Bütirik Asit (C4:0)

Bütirik asit, süt yağında doğal olarak bulunan ve tereyağı aromasının temel bileşenlerinden biri olan kısa zincirli bir yağ asididir. Düşük konsantrasyonlarda tereyağına karakteristik

“buttery” aroma katkısı sağlarken, belirli eşik değerin üzerinde keskin, acılaşılmış ve kusmuk benzeri bir kokuya neden olmaktadır. Bütirik asidin duyuşal eşik değeri oldukça düşüktür ve bu nedenle hidrolitik ransiditenin erken göstergesi olarak kabul edilmektedir. Çalışmalar, tereyağında bütirik asit konsantrasyonunun artmasının tüketici kabul edilebilirliğini doğrudan azalttığını göstermektedir (Drake, 2007).

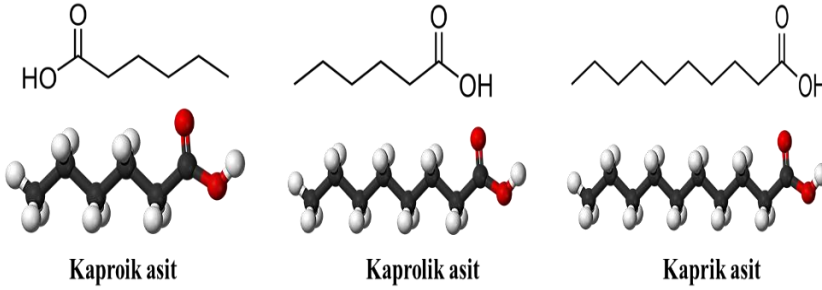
Şekil 1. Bütirik Asit (C4:0) konfigürasyonu



Kaproik (C6:0), Kaprilik (C8:0) ve Kaprik Asit (C10:0)

Kaproik, kaprilik ve kaprik asitler orta zincirli yağ asitleri olarak sınıflandırılır ve lipoliz sırasında belirgin şekilde artış gösterebilmektedir. Bu yağ asitleri özellikle “goaty” (keçimsi), sabunumsu ve keskin tat notaları ile ilişkilendirilmiştir. Orta zincirli yağ asitlerinin uçuculuğu bütirik asitten daha düşük olsa da, duyuşal eşik değeri yine oldukça düşüktür. Bu nedenle aroma profilini belirgin şekilde etkileyebilmektedir. Özellikle kaproik asidin artışı, hidrolitik ransidite gelişiminin ileri safhalarının göstergesi olarak rapor edilmiştir (Deeth, 2006).

Şekil 2. Kaproik (C6:0), Kaprilik (C8:0) ve Kaprik Asit (C10:0) konfigürasyonu



Kısa ve orta zincirli SYA'ların birikimi yalnızca tat ve koku değişimlerine neden olmamakta; aynı zamanda ağızda irritasyon ve acılık algısını da artırabilmektedir. Bu nedenle toplam SYA miktarından ziyade zincir uzunluğuna bağlı kompozisyon dağılımı kalite değerlendirmesinde kritik öneme sahiptir (Drake, 2007).

Uzun Zincirli Yağ Asitleri (C12 ve Üzeri)

Laurik (C12:0), miristik (C14:0), palmitik (C16:0), stearik (C18:0) ve oleik asit (C18:1) gibi uzun zincirli yağ asitleri süt yağının büyük bölümünü oluşturmaktadır. Bu yağ asitleri kısa zincirliye kıyasla daha düşük uçuculuğa sahiptir ve doğrudan keskin aroma oluşturma potansiyelleri sınırlıdır. Serbest hale geçtiklerinde özellikle oksidatif reaksiyonlara daha duyarlı hale gelmektedirler (Choe ve Min, 2006).

Doymamış uzun zincirli yağ asitleri (örneğin oleik ve linoleik asit) oksijenle reaksiyona girerek hidroperoksitler ve ikincil oksidasyon ürünleri oluşturabilmekte ve bu ürünler metalik, kartonumsu tatlara yol açabilmektedir. Bu nedenle uzun zincirli SYA'lar doğrudan uçucu aroma kusuru oluşturmazlar da oksidatif ransiditenin öncü maddeleri olarak önem taşımaktadırlar. Özellikle tereyağında ışık ve oksijen maruziyeti, doymamış uzun zincirli SYA'ların oksidasyon hızını artırmaktadır (Choe ve Min, 2006). Uzun zincirli SYA'ların kristalizasyon davranışı da ürün tekstürü

üzerinde etkili olabilmekte ve bu durum ağız hissi ile duyuusal algıyı dolaylı olarak değiştirebilmektedir (Lopez, Briard-Bion ve ark., 2011).

SYA Miktarının Ölçümü: Asitlik Derecesi ve Duyusal Eşikler

Serbest yağ asitlerinin miktarı genellikle asitlik derecesi (acid degree value, ADV) veya serbest yağ asidi yüzdesi olarak ifade edilmektedir. ADV, belirli miktardaki yağın nötralizasyonu için gereken potasyum hidroksit (KOH) miktarının ölçülmesi prensibine dayanmakta ve lipolizin nicel göstergesi olarak kullanılmaktadır. Tereyağında ADV artışı genellikle hidrolitik ransidite gelişiminin analitik göstergesi olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, kimyasal ölçümler ile duyuusal algı her zaman doğrusal bir ilişki göstermeyebilir. Özellikle kısa zincirli SYA'ların düşük eşik değerleri nedeniyle, toplam asitlik düşük olsa bile belirgin duyuusal kusurlar ortaya çıkabilmektedir (Collins, McSweeney ve ark., 2003). Bu nedenle kalite kontrol uygulamalarında hem kimyasal analiz hem de duyuusal değerlendirme birlikte kullanılmalıdır (Fox, Uniacke-Lowe ve ark., 2015).

Gaz kromatografisi (GC) gibi ileri analitik teknikler, bireysel SYA profilinin belirlenmesine olanak sağlamakta ve özellikle kısa zincirli yağ asitlerinin kantitatif tayininde yüksek hassasiyet sunmaktadır Modern çalışmalarda SYA profilinin duyuusal verilerle korelasyonu incelenmekte ve belirli eşik konsantrasyonların kalite sınıflandırmasında referans olarak kullanılabileceği bildirilmektedir (Molkentin, 2013).

İKİNCİL REAKSİYONLAR VE DİĞER BİLEŞENLER

Tereyağında kalite kaybı yalnızca lipoliz sonucu oluşan serbest yağ asitleri ile sınırlı değildir; oksidatif reaksiyonlar, mikrobiyal metabolizma ürünleri ve proteolitik parçalanma ürünleri de duyuusal profil üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Bu ikincil reaksiyonlar genellikle birincil lipolitik süreçlerle etkileşim

halindedir. Raf ömrü boyunca kompleks kimyasal dönüşümler meydana gelmektedir. Oksidasyon ve fermentatif metabolizma ürünleri, tüketici tarafından hızlı algılanabilen aroma değişimlerine neden olmaktadır (Drake, 2007).

A. Oksidatif Ransidite (Oksidasyon Ürünleri)

Oksidatif ransidite, doymamış yağ asitlerinin moleküler oksijen ile reaksiyona girmesi sonucu başlayan ve serbest radikal mekanizmasıyla ilerleyen zincir reaksiyonudur. Bu süreç genellikle başlatma (initiation), yayılma (propagation) ve sonlanma (termination) basamaklarından oluşmakta ve özellikle çift bağ içeren yağ asitleri oksidasyona daha yatkındır. Tereyağında bulunan oleik (C18:1) ve linoleik asit (C18:2) gibi doymamış yağ asitleri oksidatif ransiditenin temel substratlarıdır (Singh, 2006).

Oksidatif ransiditenin duyuusal sonuçları genellikle metalik, kartonumsu, balıksı tat olarak tanımlanmaktadır. Bu tat kusurları düşük konsantrasyonlarda dahi algılanabilmekte ve tüketici kabul edilebilirliğini ciddi şekilde azaltmaktadır. Fotooksidasyon, özellikle riboflavin gibi fotosensitizerlerin varlığında ışık maruziyetiyle hızlanmakta ve bu durum tereyağında oksidatif stabiliteyi önemli ölçüde düşürmektedir. Oksijen geçirgen ambalaj materyalleri, depolama süresince peroksit oluşum hızını artırabilmektedir (Robertson, 2009). Serbest yağ asitlerinin varlığı da oksidatif süreci hızlandırabilmekte, çünkü esterleşmiş formlarına kıyasla serbest haldeki yağ asitleri oksijene daha duyarlıdır.

B. Mikrobiyal Metabolitler (Fermentasyon Ürünleri)

Kültürlü tereyağı üretiminde laktik asit bakterilerinin metabolik faaliyetleri sonucu aroma bileşenleri oluşmaktadır. Bu süreçte sitrat metabolizması sonucunda oluşan diasetil (2,3-bütandion), tereyağına özgü karakteristik “buttery” aromanın temel bileşenlerinden biridir. Diasetil düşük konsantrasyonlarda hoş ve kremamsı bir aroma sağlarken, yüksek konsantrasyonlarda keskin ve

rahatsız edici bir tat oluşturabilmektedir. Diasetilin redüksiyonu sonucu oluşan asetoin de aroma profilinde yer almakta ve daha yumuşak bir duyuşal katkı sağlamaktadır. Laktik asit bakterilerinin kontrollü fermentasyonu, kültürlü tereyağında istenen aroma profilinin oluşmasını sağlamaktadır. Fermentasyon kontrolünün yetersiz olduğu durumlarda aşırı laktik asit üretimi meydana gelebilmekte ve bu durum belirgin ekşilik ile sonuçlanmaktadır (Fox, Uniacke-Lowe ve ark., 2015).

İstenmeyen mikrobiyal kontaminasyon durumlarında maya ve küf metabolitleri de oluşabilmekte ve bu bileşikler mayamsı, küflü veya fermentatif tat kusurlarına yol açaabilmektedir. Özellikle hijyen eksikliği veya uzun süreli depolama koşulları, bu metabolitlerin birikimine zemin hazırlamaktadır (Ranieri, Huck ve ark., 2009).

C. Proteoliz Ürünleri

Tereyağında protein miktarı sınırlı olmakla birlikte, su fazında çözünmüş halde bulunan süt proteinleri proteolitik enzimlere maruz kalabilmektedir. Kazeinlerin ve peyniraltı suyu proteinlerinin parçalanması sonucu peptitler ve serbest amino asitler oluşmaktadır. Bu peptitlerin bazıları hidrofobik karakter göstermekte ve acı tat algısına neden olabilmektedir (Ney, 1979).

Proteoliz genellikle mikrobiyal proteazların varlığı ile ilişkilidir ve özellikle psikrotrofik bakterilerin ürettiği proteazlar ısılı işleme dirençli olmaktadır. Bu enzimler depolama sırasında protein parçalanmasını sürdürerek duyuşal kusurlara neden olabilir. Serbest amino asitler ayrıca Maillard reaksiyonlarına veya oksidatif süreçlere katılarak sekonder aroma bileşiklerinin oluşumuna katkı sağlayabilir. Proteolitik ürünlerin birikimi genellikle tereyağında belirgin birincil kusur oluşturmasa da, oksidatif ve mikrobiyal metabolitlerle birlikte karmaşık bir aroma bozulmasına yol açaabilir (Kang, Campbell ve ark., 2010).

Üretim Sürecinde Kontrol ve Önleme Stratejileri

Serbest yağ asidi (SYA) oluşumunun ve oksidatif bozulmanın kontrolü, hammadde kalitesinden başlayarak tüm üretim zinciri boyunca çok faktörlü bir yaklaşım gerektirmektedir (Walstra ve ark., 2005). Lipoliz ve oksidatif ransidite, çoğunlukla MFGM bütünlüğünün korunamaması, mikrobiyal yük, mekanik stres ve oksijen/ışık maruziyeti ile ilişkilidir (Caputo, Meinardi ve ark., 2021). Bu nedenle önleme stratejileri; biyolojik, mekanik, termal ve fizikokimyasal parametrelerin entegre kontrolünü kapsamalıdır (McSweeney ve Fox, 2013).

Hammatde Kalitesi: Somatik Hücre Sayısı ve Bakteriyel Yükün Lipolize Etkisi

Çiğ sütün kalitesi, tereyağında lipoliz ve oksidasyon gelişiminin temel belirleyicisidir. Yüksek somatik hücre sayısı (SHS), meme dokusundan kaynaklanan endojen enzimlerin, özellikle lipazların ve proteazların süte geçişini artırmaktadır. Mastitisli sütlerde lipoprotein lipaz (LPL) aktivitesinin arttığı ve bunun depolama süresince SYA oluşumunu hızlandırdığı gösterilmiştir. Yüksek SHS ayrıca MFGM bütünlüğünü zayıflatarak lipazların trigliserit çekirdeğine erişimini kolaylaştırmaktadır.

Bu durum özellikle soğuk depolama sırasında belirgin hale gelmektedir (Chen ve ark., 2020).

Psikrotrofik bakteriler, özellikle *Pseudomonas fluorescens*, soğuk depolama koşullarında çoğalabilmekte ve ısıya dirençli lipazlar üretmektedir. Bu lipazlar pastörizasyon sonrası dahi aktif kalabilmekte ve tereyağında geç dönem lipolize neden olabilmektedir. Soğuk zincirin kırılması, psikrotrofik yükü artırarak lipaz üretimini hızlandırmaktadır. Bu nedenle çiğ sütün hızlı soğutulması (≤ 4 °C) ve kısa süreli depolanması kritik kontrol noktasıdır (De Jonghe, Coorevits ve ark., 2011).

Toplam bakteri sayısının düşük tutulması, lipolitik ve proteolitik enzim yükünü azaltarak ürün stabilitesini artırmaktadır. SHS ve toplam canlı bakteri sayısı, lipoliz riskinin ön göstergeleri olarak değerlendirilmelidir (Walstra ve ark., 2005).

Mekanik İşlemler: Ajitasyonun ve Fiziksel Stresin Azaltılması

Sütün taşınması ve işlenmesi sırasında oluşan mekanik stres, MFGM hasarının en önemli nedenlerinden biridir. Pompalama, boru hattı geçişleri, dar vanalar ve türbülans, yağ globüllerinin yüzeyinde deformasyona yol açmaktadır. MFGM'nin hasar görmesi, LPL'nin trigliseritlere erişimini kolaylaştırarak spontan lipolizi artırmaktadır (Chen ve ark., 2020). Sütün çalkalanması ve köpürmesi, özellikle hava–yağ arayüzünde MFGM'nin kısmen parçalanmasına neden olmaktadır. Bu durum, lipaz aktivitesini artıran bir yüzey genişlemesi oluşturmaktadır. Düşük kesme kuvvetine sahip pompaların kullanılması ve ani basınç değişimlerinden kaçınılması, MFGM bütünlüğünü korumada etkilidir (McSweeney ve Fox, 2013). Süt taşımada dolun seviyesinin optimize edilmesi ve tank içi sıçramanın azaltılması da lipoliz riskini düşürmektedir. Bu nedenle mekanik tasarım, yalnızca hijyen açısından değil, biyokimyasal stabilite açısından da kritik öneme sahiptir (McSweeney ve Fox, 2013).

Isıl İşlem: Pastörizasyonun Enzimler Üzerindeki Etkisi

Pastörizasyon, hem mikrobiyal yükü azaltmak hem de endojen enzimleri inaktive etmek amacıyla uygulanmaktadır. Lipoprotein lipaz, yaklaşık 55–60 °C'de inaktive olmaya başlamakta ve yüksek sıcaklık kısa süre (HTST) uygulamalarında büyük oranda etkisiz hale gelmektedir. Standart pastörizasyon normları (örneğin 72 °C/15 s), LPL aktivitesini önemli ölçüde azaltmaktadır. Psikrotrofik bakterilerin ürettiği lipazlar 90 °C'ye kadar direnç gösterebilmektedir. Bu nedenle pastörizasyon, mikrobiyal lipazların tümünü ortadan

kaldırmak için yeterli olmayabilmektedir (Wendorff ve Kalit, 2017). Yüksek sıcaklık uygulamaları ise oksidatif reaksiyonları hızlandırabileceği için dikkatle optimize edilmelidir (Shahidi ve Zhong, 2010). Isıl işlemin aynı zamanda çözünmüş oksijen seviyesini etkileyebileceği ve oksidatif stabiliteyi dolaylı olarak değiştirebileceği bildirilmektedir. Dolayısıyla termal işlem parametreleri, lipoliz ve oksidasyon riskleri birlikte değerlendirilerek belirlenmelidir (Walstra ve ark., 2005).

Yıkama İşlemi: Serum Fazının Uzaklaştırılması

Tereyağı üretiminde yıkama işlemi, yayık sonrası oluşan serum fazının uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Serum fazında laktoz, çözünmüş proteinler ve mikroorganizmalar bulunmaktadır. Laktoz varlığı, rezidüel mikrobiyal aktivite sonucu laktik asit oluşumuna neden olabilmektedir (Fox ve ark., 2015). Yıkama işlemi, bu substratları uzaklaştırarak asitlik artışını sınırlamaktadır. Serum fazının uzaklaştırılması, su aktivitesini azaltarak mikrobiyal büyümeyi sınırlandırmaktadır. Yetersiz yıkama, hem asidite gelişimini hem de oksidatif reaksiyonları hızlandırabilmektedir. Bununla birlikte aşırı yıkama, aroma bileşenlerinin kaybına yol açabileceğinden işlem kontrollü uygulanmalıdır (Fox ve ark., 2015).

Depolama ve Ambalaj: Işık ve Oksijen Bariyeri

Tereyağında oksidatif ransidite, oksijen ve ışık varlığında hızlanmaktadır. Özellikle doymamış yağ asitleri, singlet oksijen varlığında hızlı oksidasyona uğramaktadır. Işık maruziyeti, riboflavin aracılı fotooksidasyonu tetiklemektedir. (Shahidi ve Zhong, 2010). Fotooksidasyon sonucu hidroperoksitler ve aldehitler oluşmakta ve metalik veya balıksı tat kusurları gelişmektedir. Bu nedenle opak veya alüminyum folyo bazlı ambalaj materyalleri önerilmektedir. Oksijen geçirgenliği düşük ambalaj kullanımı, peroksit oluşum hızını azaltmaktadır (Caputo, Meinardi ve ark., 2021). Vakum ambalaj veya modifiye atmosfer uygulamaları

oksidatif stabiliteyi artırabilmektedir. Düşük depolama sıcaklığı (≤ 4 °C), hem rezidüel enzim aktivitesini hem de kimyasal oksidasyon hızını azaltmaktadır. Bu nedenle depolama koşulları, üretim aşamasındaki tüm kontrol önlemlerinin tamamlayıcı unsuru olarak görülmektedir (Fox ve ark., 2015).

Sonuç ve Gelecek Perspektifi

Tereyağı, karmaşık lipid matriksi ve hassas biyokimyasal yapısıyla süt teknolojisinin en stratejik ürünlerinden biridir. Bu bölümde vurgulandığı üzere, ürünün duyu kalitesi ve raf ömrü, süt yağı globül membranının (MFGM) trigliserit çekirdeğini lipolitik enzimlere karşı koruma kapasitesine doğrudan bağlıdır. MFGM'nin yapısal bütünlüğü; serbest yağ asitlerinin (SYA) kontrolsüz birikimini engelleyerek hidrolitik ransidite kusurlarını sınırlayan en kritik bariyerdir. SYA oluşumu sadece doğrudan aroma kusuru yaratmakla kalmamakta, aynı zamanda doymamış yağ asitlerini oksijene daha duyarlı hale getirerek oksidatif bozulma süreçlerini de tetiklemektedir.

Sonuç olarak; kaliteli hammadde kullanımı, üretimdeki mekanik stresin minimize edilmesi ve optimize edilmiş ısı işlemler, MFGM hasarını önleyerek ürün stabilitesini artırmaktadır. Gelecekte, MFGM bileşenlerinin nano düzeydeki koruyucu etkileri ve yenilikçi ambalaj teknolojilerinin oksidasyon kinetiği üzerindeki baskılayıcı rollerine odaklanılması, tereyağı endüstrisinde daha uzun ömürlü ve duyu açıdan kusursuz ürünlerin geliştirilmesine zemin hazırlayacaktır.

Kaynakça

Anto, L., Warykas, A. S., Xiao, T., & Bruno, R. S. (2020). "Milk polar lipids: underappreciated lipids with emerging health benefits." *Nutrients* 12(4): 1001.

Bourlieu, C. & Michalski, M. C. (2015). "Structure–function relationship of the milk fat globule. " *Current Opinion in Clinical Nutrition & Metabolic Care* 18(2): 118–127.

Capuano, E. & Janssen, A. E. (2021). "Food matrix and macronutrient digestion." *Annual review of food science and technology* 12(1): 193–212.

Caputo, E., et al. (2021). Cheese making: new perspective in lipolysis and influence of exogenous enzymes in fatty acids and volatile compound profile of semi-hard cheeses. *Avanços Em Ciência E Tecnologia De Alimentos-Volume 3*, Editora Científica Digital.

Chen, Y., Zhao, Z., Zhang, J., & McClements, D. J. (2020). "Phospholipid–protein structured membrane for microencapsulation of DHA oil and evaluation of its in vitro digestibility: Inspired by milk fat globule membrane. " *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 68(22): 6190–6201.

Choe, E. & Min, D. B. (2006). "Mechanisms and factors for edible oil oxidation." *Comprehensive reviews in food science and food safety* 5(4): 169–186.

Collins, Y. F., McSweeney, P. L. H., & Wilkinson, M. G. (2003). "Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: a review of current knowledge." *International Dairy Journal* 13(11): 841–866.

Cozma, A., Miere, D., Filip, L., Loghin, F., & Socaciu, C. (2013). "A review of the metabolic origins of milk fatty acids. " *Notulae Scientia Biologicae* 5(3): 270–274.

De Jonghe, V., Coorevits, A., Van Hoorde, K., Messens, W., Van Landschoot, A., De Vos, P., & Heyndrickx, M. (2011). "Influence of storage conditions on the growth of *Pseudomonas* species in refrigerated raw milk." *Applied and environmental microbiology* 77(2): 460–470.

Deeth, H. C. (2020). Stability and spoilage of lipids in milk and dairy products. In P. L. H. McSweeney & J. P. McNamara (Eds.), *Advanced dairy chemistry, Volume 2: Lipids* (4th ed., pp. 345–373). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-48686-0_11

Deeth, H. C. (2006). "Lipoprotein lipase and lipolysis in milk." *International Dairy Journal* 16(6): 555–562.

Deeth, H. C., & Lewis, M. J. (2017). *High-temperature processing of milk and milk products*, John Wiley & Sons.

Drake, M. A. (2007). "Invited review: Sensory analysis of dairy foods." *Journal of Dairy Science* 90(11): 4925–4937.

Drake, M. A., Miracle, R. E., & Wright, A. J. (2014). *Sensory properties of dairy proteins. Milk proteins*, Elsevier: 473–492.

El-Bakry, M. & Mehta, B. M. (2024). *Casein: Structural Properties, Uses, Health Benefits, and Nutraceutical Applications*, Elsevier.

Fox, P. F. & McSweeney, P. L. H. (1995) "Advanced Dairy Chemistry, Volume 2, Lipids." *Advanced Dairy Chemistry*

Fox, P. F., Uniacke-Lowe, T., McSweeney, P. L. H., & O'Mahony, J. A. (2015). *Chemistry and biochemistry of cheese*. In *Dairy Chemistry and Biochemistry* (pp. 499–546). Springer.

Kang, E. J., Campbell, R. E., Bastian, E., & Drake, M. A. (2010). Invited review: Annatto usage and bleaching in dairy foods. *Journal of Dairy Science*, 93(9), 3891–3901.

Lopez, C. (2011). "Milk fat globules enveloped by their biological membrane: unique colloidal assemblies with a specific composition and structure." *Current opinion in colloid & interface science* 16(5): 391–404.

Lopez, C. (2020). Intracellular origin of milk fat globules, composition, and structure of the milk fat globule membrane highlighting the specific role of sphingomyelin. *Advanced Dairy Chemistry, Volume 2: Lipids*, Springer: 107–131.

Lopez, C., Briard-Bion, V., Menard, O., Rousseau, F., Pradel, P., & Besle, J. M. (2011). Fat globules selected from whole milk according to their size: Different compositions and structure of the biomembrane, revealing sphingomyelin-rich domains. *Food Chemistry*, 125(2), 355–368.

Lopez, C., Cauty, C., & Guyomarc'h, F. (2015). "Organization of lipids in milks, infant milk formulas, and various dairy products: role of technological processes & potential impacts." *" Dairy Science & Technology* 95(6): 863–893.

Lopez, C., Cauty, C., & Guyomarc'h, F. (2017). "Lipid droplets coated with milk fat globule membrane fragments: Microstructure and functional properties as a function of pH." *Food Research International* 91: 26–37.

Lu, J., Langton, M., Lohman, M., Sharp, A., & Trinh, L. (2019). "Lipolysis and oxidation in ultra-high temperature milk depend on sampling month, storage duration, and temperature." *Journal of Food Science* 84(5): 1045–1053.

Machado, S. G., Baglinière, F., Marchand, S., Van Coillie, E., Vanetti, M. C., & De Block, J. (2017). "The biodiversity of the microbiota producing heat-resistant enzymes responsible for spoilage in processed bovine milk and dairy products." *Frontiers in microbiology* 8: 302.

Mattice, K., Wright, A. J., & Marangoni, A. G. (2020). "Crystallization and rheological properties of milk fat." *Advanced Dairy Chemistry, Volume 2: Lipids*: 219–244.

McSweeney, P. L. H. & Fox, P. F. (2013). *Advanced dairy chemistry: volume 1A: proteins: basic aspects*, Springer Science & Business Media.

Moatsou, G. & Moschopoulou, E. (2014). "Microbiology of raw milk." *Dairy Microbiology and Biochemistry*: 1–38.

Molkentin, J. (2013). "The effect of cheese ripening on milkfat composition and the detection of fat from non-dairy origin." *International Dairy Journal* 33(1): 16–21.

Ney, K. H. (1979). *Bitterness of peptides: amino acid composition vs. chain length*, ACS Publications.

Noronha, N., Cronin, D. A., O'Riordan, E. D., & O'Sullivan, M. (2008). "Flavoring of imitation cheese with enzyme-modified cheeses (EMCs): Sensory impact and measurement of aroma-active short-chain fatty acids (SCFAs)." *Food Chemistry* 106(3): 905–913.

Price, N., Fei, T., Clark, S., & Wang, T. (2020). "Application of zinc and calcium acetate to precipitate milk fat globule membrane components from a dairy by-product." *Journal of Dairy Science* 103(2): 1303–1314.

Ranieri, M. L., Huck, J. R., Sonnen, M., Barbano, D. M., & Boor, K. J. (2009). "High temperature, short time pasteurization temperatures inversely affect bacterial numbers during refrigerated storage of pasteurized fluid milk." *Journal of Dairy Science* 92(10): 4823–4832.

Robertson, G. L. (2009). *Food packaging and shelf life: a practical guide*, CRC Press.

Shahidi, F. & Zhong, Y. (2010). "Lipid oxidation and improving the oxidative stability." *Chemical Society Reviews* 39(11): 4067–4079.

Sharma, A., Kaushik, R., & Kumar, R. (2025). *Advances in Food and Dairy Processing Technologies. Engineering Solutions for Sustainable Food and Dairy Production: Innovations and Techniques in Food Processing and Dairy Engineering*, Springer: 295–330.

Singh, H. (2006). "The milk fat globule membrane—A biophysical system for food applications." *Current opinion in colloid & interface science* 11(2-3): 154–163.

Spence, C. (2021). "What is the relationship between the presence of volatile organic compounds in food and drink products and multisensory flavor perception?" *Foods* 10(7): 1570.

Tai, P., Golding, M., Forsyth, S., Singh, H., & Sarkar, A. (2023). "The bovine milk fat globule membrane–liquid ordered domain formation has anticholesteremic effects during digestion." *Food Reviews International* 39(7): 4061–4087.

Tobin, J. T., Heffernan, A. F., Ferraris, S. N., Kelly, A. L., Mulvihill, D. M., & Fenelon, M. A. (2015). "Applications of high-pressure homogenization and microfluidization for milk and dairy products." *Emerging dairy processing technologies: Opportunities for the dairy industry*: 93–114.

Truong, T., Palmer, M., Bansal, N., & Bhandari, B. (2015). *Methodologies to vary milk fat globule size. Effect of milk fat globule size on the physical functionality of dairy products*, Springer: 15–30.

Walstra, P., Wouters, J. T., & Geurts, T. J. (2005). *Dairy science and technology*, CRC press.

Wendorff, W. L. & Kalit, S. (2017). "Processing of sheep milk." *Handbook of Milk of Non-Bovine Mammals*: 222–260.

Yao, D., Ranadheera, C. S., Walker, T. R., & Rocha-Mendoza, D. (2024). "Milk fat globule membrane: Composition, production, and its potential as an encapsulant for bioactives ve probiotics." *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 64(33): 12336–12351.

